THESE

Présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du titre
de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE de PARIS

(mention Sciences.)

Par

ANDRE RIESSER

Sujet de la thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CINETIQUE DU SYSTEME : $Sn^{2+}/Sn(Hg)$.

soutenue le 16 mars 1973 devant la commission

composée de : Président **M. SOUCHAY**

Examinateurs **M. BONNEMAY**

M. SCHAAL

M. ROYON

THESE

Présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du titre
de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE de PARIS

(mention Sciences.)

Par

ANDRE RIESSER

Sujet de la thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CINETIQUE DU SYSTEME : $Sn^{2+}/Sn(Hg)$.

soutenue le 16 mars 1973 devant la commission

composée de : Président **M. SOUCHAY**

Examinateurs **M.** BONNEMAY

M. SCHAAL

M. ROYON

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie du Conservatoire National des Arts et Métiers, et dirigé par Monsieur BONNEMAY, professeur du C.N.A.M. , Directeur du Laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S. Je me fais un plaisir de le remercier de l'intérêt qu'il a bien voulu me porter.

Je prie Monsieur SOUCHAY, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, de trouver ici, l'expression de ma réelle gratitude de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de thèse.

Monsieur ROYON, Sous-directeur du Laboratoire d'Electrochimie du C.N.A.M. a bien voulu me prodiguer avec une grande bienveillance, ses conseils et ses encouragements et m'a apporter le soutien constant de son expérience au cours de la préparation de ce travail. Je l'en remercie bien sincèrement.

Ma gratitude va également à Monsieur GUERIN, Directeur du C.N.A.M, qui a bien voulu m'autoriser à effectuer ce travail dans les locaux dont il a la responsabilité, et a utiliser les moyens mis à la disposition du Laboratoire d'Electrochimie .

Enfin, je ne saurais oublier de remercier aussi mes camarades et le personnel du Laboratoire pour leur gentillesse et leur complaisance durant tout le temps que j'ai passé parmi eux.

- INTRODUCTION -

Les dépôts d'étain ou d'alliages d'étain, tels l'étain-plomb, l'étain-cuivre, l'étain-nickel, ont été depuis de nombreuses années largement utilisés aussi bien pour la décoration que pour la protection contre la corrosion et, dans certains cas, pour conférer à des métaux des propriétés mécaniques superficielles adaptées à diverses utilisations.

Actuellement, on admet deux phémonèmes principaux régissant les dépôts obtenus par voie électrolytique, ce sont :

a) - Le transport de masse responsable de l'apport de l'ion hydraté du sein de la solution au voisinage immédiat de la cathode. Il s'effectue par :

- migration sous l'effet du champ électrique
- diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration
- convection sous l'effet de l'agitation ou de la température.

b) - Le transfert de charge et de masse suivi de la cristallisation.

De la conséquence de ces deux phénomènes résulte le passage de l'ion de la phase liquide (électrolyte) à la phase solide (cathode), sous forme d'atome.

- Une première théorie voulait que cette étape se fasse par réduction directe de l'ion sur une imperfection, sur une dislocation ou sur un cristal incomplètement formé de la couche superficielle de la cathode.

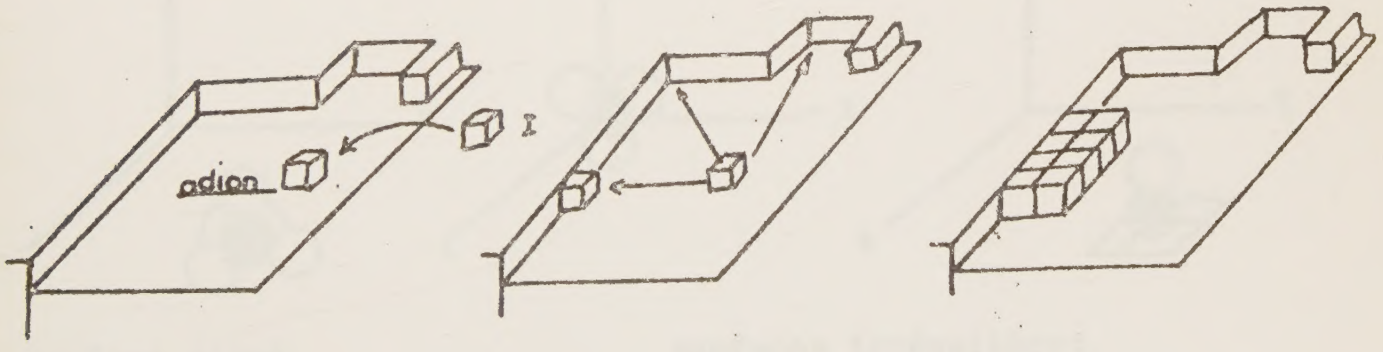
Dans ce cas, cristallisation et transfert étaient simultanés.

- D'après BOCKRIS et RAZUNNEY , ce serait plutôt une décharge sur un point privilégié de la cathode (site de transfert), suivie par le transport de l'ion déchargé, (ou "ADION") jusqu'à un site de cristallisation.

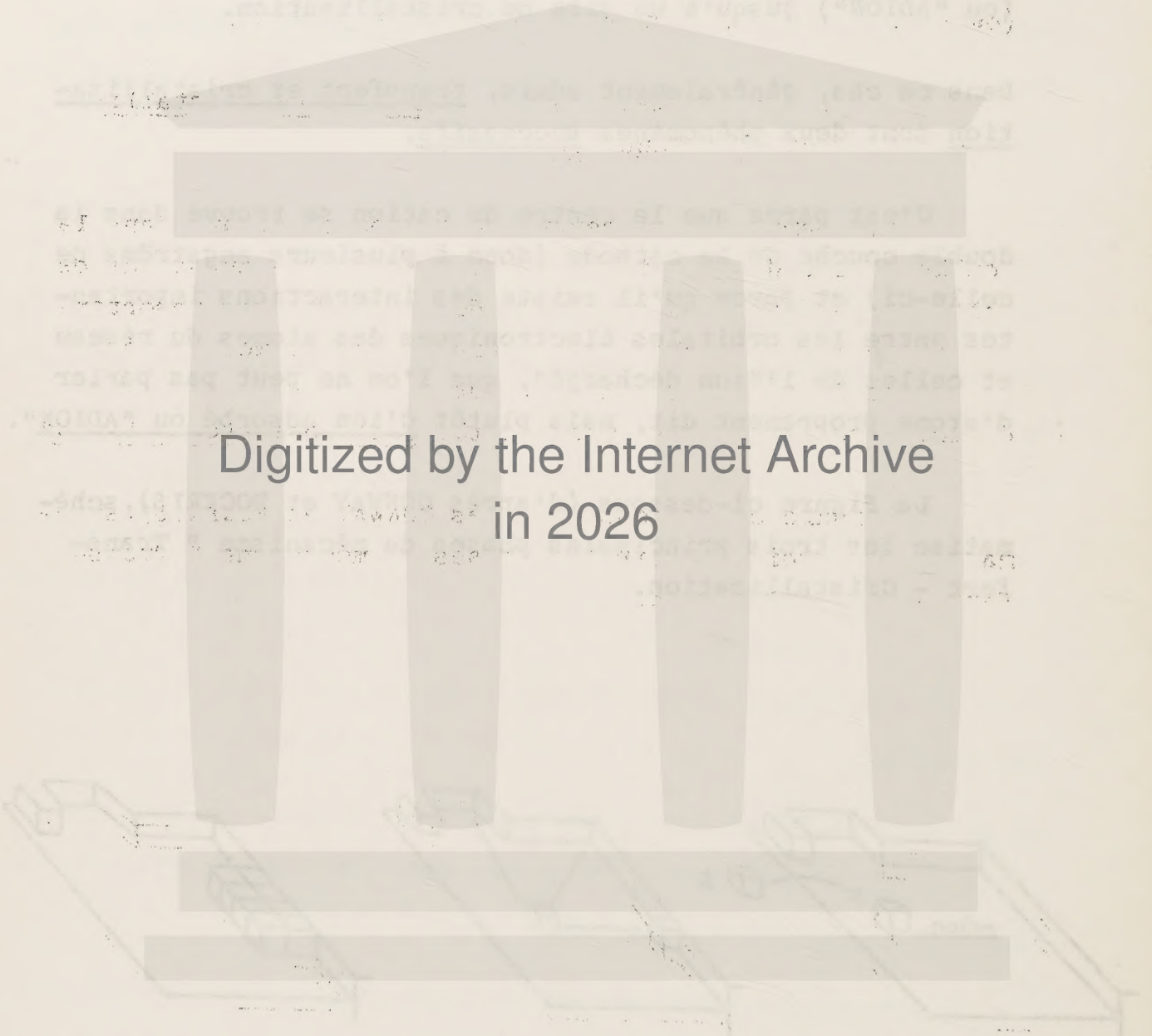
Dans ce cas, généralement admis, transfert et cristallisation sont deux phénomènes successifs.

C'est parce que le centre du cation se trouve dans la double couche de la cathode (donc à plusieurs angströms de celle-ci) et parce qu'il existe des interactions importantes entre les orbitales électroniques des atomes du réseau et celles de l'"ion déchargé", que l'on ne peut pas parler d'atome proprement dit, mais plutôt d'ion adsorbé ou "ADION".

La figure ci-dessous (d'après CONWAY et BOCKRIS), schématise les trois principales phases du mécanisme " Transfert - Cristallisation.



-a- -b- -c-



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552724_0003

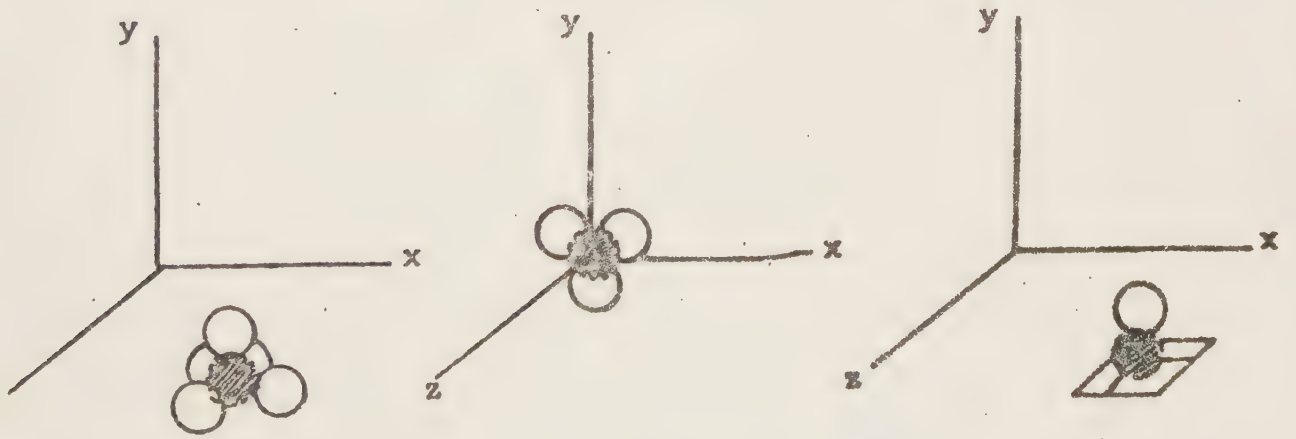
a) - première phase : transfert d'un ion I sur la surface, au bord et aux noeuds d'une interface métallique; formation de l'adion.

b) - deuxième phase : diffusion de l'adion en surface et sur les arêtes.

c) - troisième phase : regroupement des divers adions suivi de leur incorporation au réseau cristallin.

Le transfert de charge d'ion depuis sa couche d'hydratation sur un point de la surface métallique, peut se produire différemment selon la géométrie du site où il se décharge.

A partir du moment où l'ion s'est incrusté au réseau cristallin, il a perdu un certain nombre de molécules d'eau d'hydratation. Ce nombre évolue selon la géométrie du site (la figure ci-dessous, d'après CONWAY et BOCKRIS représente quelques possibilités).



surface plane surfaces irrégulières

(z,x : plan de l'électrode)

CONWAY et BOCKRIS ont calculé que, malgré la grande stabilité d'une particule déposée dans un encaissement (cette

stabilité provenant de la profonde cohésion avec les autres atomes du réseau), l'énergie d'activation, lors d'un transfert de charge sur une surface plane, était plus faible que sur une surface irrégulière. En vertu du principe des moindres énergies, la probabilité de transfert sur une surface plane est donc plus élevée que sur toute autre surface.

Les constantes cinétiques obtenues concernent donc un phénomène global où l'électro-cristallisation joue un rôle important.

Aussi afin de dissocier les phénomènes nous avons été amenés à étudier plus particulièrement le transfert :

$$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn^{\circ}$$

et pour éliminer les phénomènes relatifs à la formation des cristaux, nous avons entrepris l'étude de la décharge de l'étain sur amalgame d'étain monophasique.

CHAPITRE PREMIER

GENERALITES SUR LES REACTIONS D'ELECTRODE

Considérons un système Redox en équilibre, échangeant n électrons :

$$O_x + ne^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red$$

La forme réduite pouvant être un métal, la forme oxydée un de ses sels, telles que :

$$M^{n+} + ne^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} M$$

Posons sans entrer dans le détail de son établissement, l'équation exprimant la relation entre le courant i à un instant donné et le potentiel E de l'électrode constituée par un métal plongeant dans la solution d'un de ses sels, lorsque le phénomène de transfert est le plus lent :

$$i = k_{ox}\,[Red]\, e^{-\frac{W - \alpha nFE}{RT}} - K_{red}\,[Ox]\, e^{-\frac{W' + \beta nFE}{RT}} \qquad (1)$$

- K_{red} et k_{ox} représentent les constantes cinétiques des réactions $\overset{1}{\rightarrow}$ et $\overset{2}{\leftarrow}$.
- α et β sont les coefficients de transfert correspondant à l'apport d'énergie conféré aux particules par le champ électrique.

Par convention $\alpha+\beta = 1$

- i, en régime stationnaire, est égal à la somme algébrique des courants anodique et cathodique I_+ et I_- :

$$i = I_+ + I_-$$

A l'équilibre la concentration au niveau de l'électrode est égale à la concentration au sein de la solution

$$[Red] = [Red]_o \quad , \quad [Ox] = [Ox]_o \quad , \quad i = 0$$

On peut donc écrire $|I_+| = |I_-| = |I_o|$ puisque par convention I_+ est > 0 et $I_- < 0$, et que d'autre part : $E = E_{eq}$.

Dans ces conditions, la relation (1) devient :

$$I_o = k_{ox} [Red]_o e^{-\frac{W - \alpha n F E_{eq}}{RT}} = K_{red} [Ox]_o e^{-\frac{W + \beta n F E_{eq}}{RT}} \qquad (2)$$

courant d'oxydation = courant de réduction

Remarque :

Dans ces équations il n'est pas tenu compte du potentiel électrocinétique ζ ; celui-ci étant lié à l'existence de la couche double et serait indépendant de la concentration des corps déterminant le potentiel lorsqu'il existe un excès d'un électrolyte support (1).

Cet électrolyte support permet de maintenir une force ionique sensiblement constante, et par conséquent les coefficient d'activité restent constantset les variations de concentration correspondent aux variations d'activité.

I. Polarisation de transfert.

Lorsque les phénomènes d'apport sont rapides devant les phénomènes de transfert, les concentrations [Red] et [Ox], à la surface de l'électrode peuvent se confondre avec les concentrations $[Red]_o$ et $[Ox]_o$ au sein de la solution; la relation (1) permet d'écrire :

$$I_{red} = k_{red} [Ox] e^{-\frac{W + \beta n F E}{RT}} \qquad (3)$$

$$I_{ox} = k_{ox} [Red] \, e^{-\frac{W - \alpha n F E}{RT}} \qquad (4)$$

et la relation (2) rapport $\frac{(3)}{(2)}$

$$I_{ox} = I_o \, e^{-\frac{W - \alpha n F \eta}{RT}} \qquad (4')$$

$$I_{red} = I_o \, e^{-\frac{W + \beta n F \eta}{RT}} \qquad (3')$$

avec $\eta = E - E_{eq}$ = surtension

Le courant global mesuré aura alors pour expression :

$$i = I_{ox} + I_{red}$$

$$i = I_o \, e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - I_o \, e^{-\frac{\beta n F}{RT} \eta} \qquad (5)$$

avec la convention de signe précédente : $I_{ox} > 0$ et $I_{red} < 0$

En augmentant la valeur absolue de la surtension, l'une des deux exponentielles devient rapidement négligeable devant l'autre.

Par exemple, dans le cas des surtensions très négatives on aura :

$$|i| = I_o \, e^{-\frac{\beta n F}{RT} \eta} \qquad (5')$$

qui s'écrit sous forme logarithmique :

$$\text{Log } i = \text{Log } I_o - \frac{\beta nF}{RT}\eta \qquad \text{(Relation de Tafel)} \quad (6)$$

On posséde ainsi un moyen d'accéder à la détermination des paramètres du transfert (β ou α) et du courant d'échange à l'équilibre I_o .

Gerischer (2) applique cette méthode de calcul pour $\eta > 4\frac{RT}{nF}$; par contre pour $\eta << \frac{RT}{nF}$, on a la relation linéaire :

$$\frac{di}{d\eta} \not\equiv I_o \frac{nF}{RT} \qquad (7)$$

Or, on sait que le potentiel d'équilibre est donné par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_o + \frac{RT}{nF} \text{ Log } \frac{[Ox]_o}{[Red]_o} \qquad (8)$$

et de la relation (2) on tire :

$$I_o = k_{ox} [Red]_o \, e^{-\frac{W - \alpha nFE_{eq}}{RT}}$$

$$= k_{red} [Ox]_o \, e^{-\frac{W' + \beta nFE_{eq}}{RT}}$$

En incorporant les énergies d'activation dans les constantes, il résultera :

$$I_o = k_1 [Red]_o \, e^{\frac{\alpha nF}{RT} E_{eq}} = k_2 [Ox]_o \, e^{-\frac{\beta nF}{RT} E_{eq}} \qquad (2')$$

et l'on déduit l'expression du courant d'échange à l'équilibre à l'aide de la relation (8).

$$I_o = k_1 [Red]_o \; e^{\frac{\alpha n F}{R T} \left(E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Ox]_o}{[Red]_o} \right)}$$

$$= k_1 \, Red_o \; e^{\frac{\alpha n F}{RT} E_o} \; e^{\text{Log}(Ox)_o^{\alpha}} \; e^{\text{Log}(Red)_o^{-\alpha}}$$

$$= k_1 \; e^{\frac{\alpha n F}{RT} E_o} \; [Red]_o \; [Ox]_o^{\alpha} \; [Red]_o^{-\alpha}$$

or $\beta = 1 - \alpha$

$$\text{et} \quad I_o = K [Red]_o^{\beta} \; [Ox]_o^{\alpha} \qquad (9)$$

La pente, mesurée à l'origine de la courbe $i = f(\eta)$ permet d'après la relation (7) de calculer Io . Il suffit de déterminer expérimentalement Io pour différentes concentrations $[Red]_o$ et $[Ox]_o$, à $[Ox]_o$ = constante, puis à $[Red]_o$ = constante, et de construire les droites ,

$$\text{Log } I_o = \beta \text{ Log } [Red]_o + \alpha \text{ Log } [Ox]_o + \text{Log } K \qquad (10)$$

avec $[Red]_o$ = Constante, et $[Ox]_o$: variable

$$\text{Log } I_o = \alpha \text{ Log } [Ox]_o + \beta \text{ Log } [Red]_o + \text{Log } K \qquad (11)$$

avec $[Ox]_o$ = constante et $[Red]_o$: variable

dont les pentes respectives représenteront α et β.

On peut porter les mêmes valeurs Log I_o en fonction de

E_{eq} et les pentes respectives seront $\frac{\alpha nF}{RT}$ et $\frac{\beta nF}{RT}$ (11')

II. La polarisation de diffusion s'ajoute à la polarisation de transfert.

D'une manière générale, les concentrations [Red]et [Ox] au voisinage de l'électrode sont différentes des concentrations au sein de la solution.

Dans le cas où le métal de l'électrode est constitué par une nappe de mercure amalgamé en contact avec une solution renfermant l'un des sels du métal : [Red] = M et [Ox] = M^{n+} , cette électrode peut être considérée du point de vue de la diffusion comme une surface plane qui sera maintenue constante durant la présente étude.

Dans la réduction $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$, par exemple, en équilibre stationnaire les lois de FICK et de FARADAY permettent d'écrire :

$$i = D_o \frac{dc}{dx} nFs \qquad (12)$$

Dans l'approximation de NERNST, on admet que la concentration dans la couche de diffusion varie linéairement avec la distance à l'électrode ce qui permet d'écrire :

$$\frac{dc}{dx} = \frac{[Mn^+]_o - [Mn^{n+}]}{d}$$

Dans ces conditions, l'équation (12) devient :

$$i = \frac{[M^{n+}]_o - [M^{n+}]}{d} D_o nFs \qquad (12')$$

avec :

$[M^{n+}]_o$ = concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution.

$[M^{n+}]$ = concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode.

d = épaisseur de la couche de diffusion.

D_o = coefficient de diffusion ($cm^2\ s^{-1}$) de l'espèce électroactive.

S = surface de l'électrode.

Appelons I_K la valeur de l'intensité limite, la concentration de l'espèce M^{n+} au niveau de l'électrode est négligeable devant la concentration de l'espèce au sein de la solution de sorte que l'équation (12') devient :

$$I_K = [M^{n+}]_o \frac{D_o\ nFS}{d} \qquad (13)$$

et on voit ainsi que le courant limite varie linéairement avec la concentration au sein de l'électrolyte :

$$I_K = K\,[M^{n+}]_o \qquad (13')$$

On peut également établir :

$$I_A = K'\,[M]_o \qquad (13'')$$

Où I_A représente la valeur de l'intensité limite du courant d'oxydation.

La combinaison des équations (12') et (13) donne :

$$\frac{i}{I_K} = \frac{[M^{n+}] - [M^{n+}]_o}{[M^{n+}]_o}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{[M^{n+}]}{[M^{n+}]_o} = \frac{I_K + i}{I_K} \qquad (14)$$

de même on peut écrire :

$$\frac{[M]}{[M]_o} = \frac{I_A - i}{I_A} \qquad (15)$$

en se souvenant de la convention $i > 0$ à l'anode et $i < 0$ à la cathode.

Reprenons l'équation (1) qui peut s'écrire :

$$i = k_1 [M] e^{\frac{\alpha n F}{RT} E} - k_2 [M^{n+}] e^{-\frac{\beta n F}{RT} E} \qquad (1')$$

avec :

$$k_1 = k_{ox} e^{-\frac{W}{RT}} \qquad k_2 = k_{red} e^{-\frac{W'}{RT}}$$

Les relations combinées (1') et (2') donnent :

$$\frac{i}{I_o} = \frac{[M]}{[M]_o} e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - \frac{[M^{n+}]}{[M^{n+}]_o} e^{-\frac{\beta n F}{RT} \eta} \qquad (16)$$

Le courant vrai de la réaction sur l'électrode devient :

$$i = I_o \left[\frac{I_A - i}{I_A} e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - \frac{I_K + i}{I_K} e^{-\frac{\beta n F}{RT} \eta} \right] \qquad (17)$$

Cette équation représente donc la relation entre le courant et le potentiel d'une électrode d'amalgame, soumise à une diffusion, lorsque interviennent à la fois le transfert et la diffusion.

III. La polarisation de transfert est négligeable devant la polarisation de diffusion.

Lorsque Io est très grand, la polarisation de diffusion devient vite prépondérante et les courbes Log i = f (η) , ne donnent plus d'indications sur le transfert.

Si l'on envisage le cas où $I_o \to \infty$, alors $\frac{i}{I_o} \to 0$ et la relation (17) entraine que :

$$\frac{I_A - i}{I_A} e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} = \frac{I_K + i}{I_K} e^{-\frac{\beta n F}{RT} \eta}$$

$$e^{-(\alpha + \beta) \frac{nF}{RT} \eta} = \frac{I_A - i}{I_K + i} \frac{I_K}{I_A}$$

et en posant : $(\alpha + \beta) = 1$

$$e^{-\frac{nF}{RT} \eta} = \frac{I_A - i}{I_K + i} \frac{I_K}{I_A}$$

soit en passant aux logarithmes :

$$\eta = -\frac{RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{I_A - i}{I_K + i} \frac{I_K}{I_A} \right) \qquad (18)$$

or $\eta = E - E_{eq}$

En introduisant la loi de Nernst à l'équilibre ;

$$E_{eq} = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[M^{n+}]_o}{[M]_o}$$

et avec les relations (13') et (13"), la relation (18) permet d'écrire :

$$E = E_o - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{I_A - i}{I_K + i} - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{k_2}{k_1} \qquad (19)$$

Cette relation montre que le potentiel de l'électrode est déterminé par la seule polarisation de diffusion, lorsque la valeur de celle-ci est telle que la polarisation de transfert devienne négligeable.

CALCUL THEORIQUE DES PARAMETRES

Nous nous proposons d'étudier le système :

$$Sn^{2+} + 2e \underset{1}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} Sn$$

dont la cinétique s'est révélée rapide. Dès lors, il n'est pas possible de négliger la polarisation de diffusion devant la polarisation de transfert, tout au moins dans de nombreux cas, étant donné que leur importance relative dépend des concentrations des espèces électroactives en présence.

Dérivons l'équation (17) par rapport à η :

$$\frac{di}{d\eta} = \frac{nF}{RT} \frac{\frac{1}{I_o}\left[\alpha e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta} + \beta e^{-\frac{\beta nF}{RT}\eta}\right] + \left[\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K}\right] e^{(\alpha-\beta)\frac{nF}{RT}\eta}}{\left[\frac{1}{I_o} + \frac{1}{I_A} e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta} + \frac{1}{I_K} e^{-\frac{\beta nF}{RT}\eta}\right]^2} \qquad (20)$$

à l'équilibre : $\eta = 0$

$$\frac{di}{d\eta} = \left(\frac{di}{d\eta}\right)_{eq} = \frac{nF}{RT} \frac{1}{\frac{1}{I_o} + \frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K}} \qquad (21)$$

$\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{eq}$ représente la pente de la courbe "courant-tension" au potentiel d'équilibre.

L'équation (21) pourra s'écrire ;

$$\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{eq} = \frac{RT}{nF}\frac{1}{I_o} + \frac{RT}{nF}\frac{1}{I_A} + \frac{RT}{nF}\frac{1}{I_K} \qquad (22)$$

dans laquelle les différents termes sont homogènes à des résistances. Ainsi on pourra définir :

- La résistance de polarisation : $R_p = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{eq}$

- La résistance de transfert : $R_T = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{I_o}$

- La résistance de diffusion : $R_D = \frac{RT}{nF}\left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K}\right)$

et $R_p = R_T + R_D$

De la relation (22) on peut écrire :

$$\left(\frac{d\eta}{dI}\right)_{eq} = \frac{RT}{nF}\frac{1}{I_{eq}} \qquad (22')$$

$$\frac{1}{I_{eq}} = \frac{1}{I_o} + \frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K} \qquad (23)$$

Le tracé des courbes $i = f(\eta)$ permet de déterminer $\left(\frac{di}{d\eta}\right)_{eq}$ par mesure de la pente au potentiel d'équilibre.

I_A et I_K courants limites de diffusion anodique et cathodique sont, en principe, expérimentalement accessibles.
La relation (23) permet alors de déterminer I_o.

Remarque :

Dans le cas d'un transfert lent et d'une diffusion rapide, la polarisation de diffusion devient alors négligeable et

$$\left(\frac{d\eta}{di} \right)_{eq} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_o} \qquad (24)$$

qui est une relation identique à l'équation (7) précédemment établie.

On retrouve alors dans la relation (9) la possibilité de déterminer les paramètres du transfert :

$$I_o = K [M]_o^{\beta} [M^{n+}]_o^{\alpha}$$

PRINCIPE D'UTILISATION DES COURANTS D'ECHANGE A L'EQUILIBRE

La relation (23) permet d'avoir un aperçu de l'importance relative des processus de transfert et de diffusion, si les courants limites de diffusion I_A et I_K sont connus.

Mais généralement ceux-ci sont difficilement accessibles par la mesure directe du fait des surtensions importantes nécessaires pour les obtenir, d'où des densités de courant élevées. Ce qui du côté anodique risque de provoquer déjà l'ionisation du mercure et par là de rendre inaccessible la détermination du palier de diffusion.

L'originalité de cette méthode réside dans la possibilité séduisante qu'elle offre de déterminer les courants limites I_A et I_K par extrapolation des courbes : $\text{Log } I_{eq} = f(E_{eq})$.

En effet, en travaillant à $[M] = Cte$:

a) Quand $[M] >> [M^{n+}]$ nous avons $I_A >> I_K$

puisque $I_A = K' [M]$

$I_K = K [M^{n+}]$

et que K et K' sont peu différents.

Dans ces conditions : $\frac{1}{I_A} << \frac{1}{I_K}$

et $\frac{1}{I_{eq}} = \frac{1}{I_o} + \frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K}$ tend vers $\frac{1}{I_K}$

C'est à dire : $I_{eq} \rightarrow I_K$

et comme :

$$E_{eq} = E_o + \frac{RT}{nF} \text{ Log } \frac{[M^{n+}]}{[M]} \qquad (8)$$

en se souvenant que ;

$$I_K = K\,[M^{n+}]$$

Il vient :

$$E_{eq} = E'_o + \frac{RT}{nF} \text{ Log } \frac{I_K}{K[M]} \qquad (8')$$

$$\text{Log } I_K = E'_o + \text{Cte} + \frac{nF}{RT}(E'_{eq}) \qquad \text{puisque } [M] = \text{Cte}$$

et la courbe $\text{Log } I_{eq} = f(E_{eq})$ est donc une droite de pente $\frac{nF}{RT}$.

b) Pour des valeurs de E_{eq} plus positives que le potentiel normal : $M^{n+} > M$

On a : $I_K >> I_A$ soit : $\frac{1}{I_K} << \frac{1}{I_A}$

et $\frac{1}{I_{eq}} \rightarrow \frac{1}{I_A}$

$$\text{Log } I_{eq} \rightarrow \text{Log } I_A$$

Comme $I_A = K'\,[M]$ avec $M = \text{Cte}$.

$$\text{Log } I_{eq} = \text{Log } K' + \text{Log } M$$

C'est à dire que $\text{Log } I_{eq}$ est indépendant de E_{eq}.

Si pour des valeurs élevées du potentiel d'équilibre obtenues à [M] = Cte, on trouve sur la courbe $\text{Log } I_{eq} = f(E_{eq})$ une valeur limite, celle-ci corespond à $\text{Log } I_A$.

De même en travaillant à $[M^{n+}]$ = Cte, pour des valeurs de $[M] \gg [M^{n+}]$ on a $I_A \gg I_K$ et $\frac{1}{I_{eq}} \rightarrow \frac{1}{I_K}$

$$\text{Log } I_{eq} \rightarrow \text{Log } I_K$$

Or $I_K = K[M^{n+}]$ = Cte, et $\text{Log } I_{eq}$, devient indépendant de E_{eq}. Ainsi, si pour des valeurs basses du potentiel d'équilibre obtenu à $[M^{n+}]$ = Cte, on trouve que la courbe $\text{Log } I_{eq} = f(E_{eq})$ tend vers une valeur limite, celle-ci correspond à $\text{Log } I_K$.

Cette méthode mise au point et utilisée sur le couple : Cd (Hg) / Cd^{++} par Mme Baticle (3) est illustrée par le diagramme ci-contre (fig. 1).

C'est ce mode de calcul que nous appliquerons au cas de l'étain II. Il présente l'avantage d'arriver à la détermination des courants limites de diffusion par les mesures du potentiel d'équilibre et de la pente de la courbe de polarisation $I = f(\eta)$ au voisinage du potentiel d'équilibre.

Nous avons vu en effet que :

$$\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{eq} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_{eq}}$$

$$\text{d'où} \quad I_{eq} = \frac{RT}{nF} \left(\frac{di}{d\eta}\right) \eta$$

Nous nous trouvons alors en possession de tous les éléments nécessaires à la détermination des paramètres: en effet, connaissant I_{eq} , I_A , I_K , on déduit I_o d'après la relation(23)

$$\frac{1}{I_o} = \frac{1}{I_{eq}} - \left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_K} \right)$$

En traçant les courbes $\text{Log } I_o = f(E_{eq})$ la mesure des pentes conduit d'après (10') et (11') à :

$\frac{\alpha nF}{RT}$ pour les courbes à $[Sn_o] = Cte$

$(1 - \alpha) \frac{nF}{RT}$ pour les courbes à $[Sn^{++}] = Cte.$

Nous avons vu également que l'une des caractéristiques d'un système est sa constante cinétique :

$$K = \frac{J_o}{(Red_o)^3 \ (Ox_o)^{\alpha}}$$

où J_o représente la densité de courant d'échange $= \frac{I_o}{S} = A \text{ cm}^{-2}$

La normalisation de la constante cinétique ks a conduit à l'exprimer en $cm.sec^{-1}$, ce qui revient à écrire :

$$ks = \frac{J_o}{nF \ (Red)_o^{(1-\alpha)} (Ox_o)^{\alpha}}$$

CHAPITRE DEUXIEME

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons l'intention de déterminer les constantes cinétiques de la réaction réversible :

$$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn$$

sur électrode d'amalgame à l'aide des déterminations de $(\frac{d\eta}{di})_{eq}$ et E_{eq}.

Nous devons donc tracer les courbes de polarisation et déterminer les potentiels d'équilibre obtenus à composition d'amalgame constant, à concentration ionique variable; et à concentration ionique constante à composition d'amalgame variable.

Afin que dans le premier cas on puisse assimiler les variations de potentiel aux variations de logarithme de la concentration de l'espèce électroactive il convient de travailler à force ionique constante.

Ainsi, nous décrirons tout d'abord la préparation des solutions, la préparation des amalgames et la méthode de tracé de $I = f(\eta)$.

I. Les solutions.

Afin de maintenir la force ionique sensiblement constante, nous avons choisi de travailler sur: $Sn\,SO_4$ en milieu H_2SO_4 (1

Le produit de base, du sulfate stanneux, ne se révéle cependant pas de pureté suffisante pour une utilisation directe, car il contient une proportion non négligeable de sulfate stan-

nique qui tend à augmenter avec la durée de stockage.

Il a donc été nécessaire de concevoir et de réaliser la séparation des deux espèces.

Le sulfate stannique $Sn(SO_4)_2$ étant moins soluble dans l'acide sulfurique, une première séparation est effectuée en réalisant une solution saturée du produit dans H_2SO_4 (1M).

On récupère la phase liquide qui est alors débarrassée d'éventuelles traces d'impuretés organiques par traitement sur charbon actif pur (Merck). Ce dernier offre de plus l'avantage d'adsorber préferentiellement les composés d'étain IV .

Le contact entre solution et charbon actif est maintenu pendant 12 heures environ. On recueille alors le filtrat dans lequel le sulfate stann-eux peut être précipité par de l'alcool ethylique. Les cristaux obtenus sont recueillis sur verre fritté n° 4, lavés à l'alcool éthylique puis à l'éther et séchés ver 40° C.

Le produit ainsi obtenu sert ensuite à préparer une solution mère titrant environ 0,5 Mole/l ; celle-ci est désaérée par barbottage d'azote R, puis conservée dans un flacon brun, sous légère pression d'azote et reposant sur un lit de grenaille d'étain pur, (figure 2).

La présence de grenaille d'étain prévient l'oxydation de Sn^{II} en Sn^{IV}, puisqu'il s'établit un équilibre :

$$Sn^{4+} + Sn \rightleftharpoons 2\ Sn^{2+} \qquad (24)$$

avec $K = 10^{10}$ (4)

et de ce fait la formation de Sn^{IV} devient pratiquement nulle.

La composition en Sn^{2+} de la solution mère demeurant cons-

tante, ainsi il sera plus aisé de préparer les solutions nécessaires pour la détermination des courbes $\text{Log } I_{eq} = f(E_{eq})$ à $(Sn^{2+}) = Cte$.

Néanmoins les solutions sont toujours contrôlées par dosages de Sn^{2+} exécutés soit par polarographie soit par iodométrie.

Remarques:

Nous avons tenté de conserver la solution sous protection cathodique après étude des courbes de polarisation et détermination des potentiels correspondants aux différentes réactions d'électrode.

La méthode n'a pas donné les résultats espérés : après quelques jours la solution virait vers une teinte jaunâtre allant en s'intensifiant et due vraisemblablement à des acides stanniques divers, colloïdaux,...

Malgré le soin apporté à la préparation de la solution, celle-ci renferme toujours de l'étain IV dans une proportion $< 0,5\ \%$.

Le dosage iodométrique de l'étain IV était effectué par différence : Sn (total) - Sn^{2+} après réduction de Sn IV en Sn II par l'alliage Raney (Ni + Al).
Dans aucun cas, nous n'avons pu déceler dans la limite de précision du dosage une teneur appréciable en Sn^{4+}.

II. Les amalgames

Deux procédés de fabrication sont possibles, soit le dépôt d'étain sur cathode de mercure, soit dissolution directe du métal dans le mercure; car la variation d'enthalpie libre de formation de l'amalgame est négative.

Nous avons donc utilisé la technique de dissolution directe qui présente l'avantage de ne pas laisser l'amalgame en contact avec une solution d'étain stanneux, qu'il faudrait éliminer par de nombreux lavages.

Il convient toutefois de noter que les amalgames d'étain étant très facilement oxydables ils ne peuvent être abandonnés sans protection.

Ainsi, pour préparer ces amalgames (5), en se référant au diagramme n°3 ci-contre, on dissout un poids connu d'étain pur électrolytique dans une quantité connue de mercure bi-distillé.

Cette opération a lieu sous une solution d'acide sulfurique 1 M. Pour rendre cette solution inerte vis à vis aussi bien du mercure que de l'amalgame dès qu'il va se former, il convient de réaliser une protection cathodique du métal.

L'étude des diagrammes tension-pH de Pourbaix, dans le cas le plus défavorable, c'est à dire dans le cas de l'étain (fig. n°4) montre qu'il faut porter le métal à un potentiel inférieur à - 350 mV/EHN .

C'est ce que nous avons réalisé en polarisant la nappe de mercure avant introduction de l'étain métallique à - 450 mV/EHN soit - 1100 mV par rapport à l'électrode à sulfate.
Cette polarisation a été maintenue constamment pendant toute la durée de notre étude.

Afin de rendre négligeable tout risque d'oxydation, l'amalgame était préparé directement dans l'appareillage représenté sur la figure n°5.

Cet ensemble est constitué par une burette à piston et son réservoir de charge. L'amalgame une fois formé dans le réservoir peut donc être distribué par volume connu ce qui permettra d'atteindre dans la suite de l'étude des surfaces d'électrodes bien reproductibles.

III. La cellule de mesure

La cellule de mesure a été conçue de manière à répondre aux différents impératifs de notre étude :

1°) L'électrode d'étude doit avoir une surface reproductible.

2°) On doit pouvoir contrôler aisément la teneur en Sn^{2+} de la solution.

3°) Les produits de la réaction électrochimique sur la contre électrode ne doivent pas être à même de parvenir au niveau de l'électrode d'étude.

4°) Le capillaire de Haber Luggin ne doit pas introduire de chute ohmique, il doit faire un écran électrique le plus faible possible devant l'électrode d'étude et le potentiel de jonction entre l'électrode de référence et l'électrode d'étude doit être le plus faible possible.

5°) L'oxygène de l'air ne doit pas risquer d'interférer sur nos mesures.

6°) La température doit être constante.

Pour répondre simultanément à ces exigences, nous avons conçu et fait réaliser une cellule dont le schéma est donné sur la figure n° 6.

- La reproductibilité de surface a été obtenue en utilisant la propriété des métaux liquides : dans un récipient défini, un volume constant conduit à une surface constante. Pour cela l'électrode d'étude sera constituée par un volume fixe d'amalgame monophasique d'étain introduit dans une cuvette aménagée à l'intérieur d'un rodage conique normalisé , et située à la partie inférieure de la cellule. Le contact électrique vers l'extérieur est assuré par un fil de platine soudé à la base de la cuvette et à la partie inférieure de la pièce rodée.

- Le contrôle permanent de la teneur en Sn^{2+} de la solution ne peut être assuré par voie chimique aussi nous avons adopté un contrôle soit polarographique soit ampérométrique sur électrode à goutte de mercure.

Pour cela la cellule est équipée à sa partie supérieure d'un rodage permettant l'introduction d'un capillaire à écoulement de mercure et à sa partie inférieure d'une nappe de mercure de grande surface située à l'aplomb du capillaire; il est ainsi possible lorsque l'électrode d'étude n'est pas polarisée de tracer un polarogramme de la solution in situ ou, en polarisant la goutte de mercure à un potentiel corespondant au palier de diffusion des ions Sn^{2+}, de mesurer le courant corespondant. Ces deux techniques permettent de contrôler la non évolution de la solution.

- Afin d'éviter que les produits de réaction sur la contre électrode ne risquent de polluer l'électrode d'étude, l'électrode auxiliaire constituée par un disque de platine est disposée dans un compartiment fixé à la partie supérieure de la cellule et séparée de l'électrolyte étudié par un disque en verre fritté n° 4 .

Le compartiment séparé est rempli de la même solution, le niveau de remplissage est tel que la poussée hydrostatique soit dirigée vers le compartiment auxiliaire.

- Le circuit de prise de potentiel a été conçu en fonction des critères énumérés plus haut. L'extrémité du capillaire a été ajustée de manière à arriver tangentiellement à la nappe d'amalgame. L'acide sulfurique utilisé comme électrolyte support rend négligeable la chute ohmique entre la nappe et l'extrémité du capillaire.
De plus, ses dimensions sont telles qu'il ne risque de recouvrir qu'une très faible partie de la surface d'électrode, rendant ainsi l'effet d'écran négligeable.
En outre la forme de la cellule a été étudiée par méthode ana-

logique sur papier conducteur. Ainsi, nous avons pu nous assurer que la répartition des équipotentielles était bien correcte au niveau de l'électrode (figure 7).

L'électrode de référence utilisée est une électrode constituée par la chaine :

$$Hg / Hg_2SO_4 / K_2SO_4 \text{ saturé}$$

Elle présente un ion commun avec l'électrolyte support du milieu étudié.

Le potentiel de jonction calculé en première approximation d'après la formule d'HENDERSON s'écrit :

$$E_j = \frac{RT}{F} \frac{c'(u'-v') - C(u-v)}{c'(u'+v') + C(u+v)} \text{Log} \frac{C'}{C} \frac{u'+v'}{u+v}$$

où : u et v sont les mobilités du cation et de l'anion du coté de l'électrode d'étude dans l'électrolyte à la concentration C, et u', v', c', les valeurs des même grandeurs du coté de l'électrode de référence.

Dans nos mesures, il importe que le potentiel de jonction E_j soit constant de manière à ce que les différences de potentiel soient significatives. Nous avons réalisé ceci en adoptant pour l'électrode de référence une solution saturée en K_2SO_4 et pour la solution d'étude un électrolyte support 1 M en H_2SO_4. (L'étain stanneux étant toujours en faible quantité devant le support).

- Le dégazage de la solution est assuré par barbotage d'azote R au sein de la solution pendant 10 minutes immédiatement avant chaque mesure à l'aide de la tubulure n° 1.

L'atmosphère inerte à l'intérieur de la cellule est maintenue par un léger courant d'azote au-dessus de la solution pendant les mesures à l'aide de l'admission n° 2.

L'azote R est purifié d'éventuelles traces d'oxygène par deux passages successifs dans des solutions de pyrogallol puis lavage à H_2SO_4, 1 M pour arrêter le pyrogallol éventuellemnt entrainé.

- La régulation de température a été assurée grâce à la présence d'une jaquette dans laquelle circule de l'eau provenant d'un thermostat où la température est maintenue constante à ± 0,1° C près; nous avons pu ainsi nous assurer que les températures au sein de la solution étaient comprises entre 24°9 C et 25°1 au maximum.

IV. Les mesures - Appareillages et Techniques.

Ainsi que nous l'avons exposé dans la première partie de ce travail, la détermination des paramètres cinétiques sera effectuée grâce aux courbes $J = f(\eta)$, au voisinage du potentiel d'équilibre.

Pour réaliser ce tracé, nous avons adopté la méthode potentiocinétique classique, un potentiostat TACUSSEL 20 - 2X, piloté par un générateur de signaux en dent de scie TACUSSEL type SERVOVIT, impose un potentiel à l'électrode d'étude par rapport à l'électrode de référence, linéairement variable en fonction du temps.

Le passage du courant dans la cellule est assuré à l'aide de la contre électrode de platine CEl_1 . Le courant est enregistré sur l'axe X d'un enregistreur (X,t) SEFRAM GRAPHIRAC, pendant que le potentiel de l'électrode est contrôlé à l'aide d'un millivoltmètre électronique de grande impédance d'entrée (10^{13} Ω) permettant d'apprécier le 1/10° de millivolt (TACUSSEL S 9R).

Les premiers essais nous ont montré que l'amplitude de la tension pilote délivrée par le SERVOVIT correspondant à la plage de balayage désirée (quelques millivolts de part et d'autre du potentiel d'équilibre) ne permettait pas d'assurer des bornes très reproductibles, l'appareil commercial ayant des limites définies à quelques millivots près.

Pour tourner cette difficulté, nous avons été amenés à concevoir et à faire réaliser un atténuateur des sigaux du pilote. Ceci nous a permis, en affichant une plage de balayage telle que l'erreur sur les limites soit négligeable, d'obtenir un signal de commande du potentiostat de faible valeur, mais pour lequel la définition des bornes gardait la précision qui nous était nécessaire.

Comme il nous était indispensable de connaitre la valeur de la concentration en Sn^{2+}, lors de nos expériences, nous avons étudié la décharge polarographique de cet ion sur l'électrode à goutte de mercure; les polarogrammes obtenus ont l'allure donnée sur la figure (8).

On voit que la courbe présente un palier bien horizontal et un potentiel de demi-vague égal à - 900 mV / Electrode à sulfate . Nous avons à l'aide de solution étalon vérifié que la hauteur de ce palier était bien proportionnelle à la concentration en Sn^{2+}. La courbe corespondante est donnée sur la figure (9).

Par conséquent, la détermination de la concentration pourra se faire par ampérométrie si on fixe le potentiel de l'électrode à goutte à une valeur corespondant au palier de diffusion.

Ceci est réalisé à l'aide d'un deuxième potentiostat qui permet d'imposer le potentiel de l'électrode à goutte située dans la cellule de mesure, par rapport à l'électrode de référence; le courant correspondant étant mesuré sur un deuxième circuit de contre électrode CEl_2 constituée celle-ci par une nappe de mercure à l'aplomb du capillaire, à l'aide d'un galvanomètre AOI P spécial pour polarographie (période 12 secondes).

L'ensemble de l'appareillage est représenté sur la figure (10).

CHAPITRE TROISIEME

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Avant d'aborder l'étude de la cinétique de la décharge de l'étain sur mercure, il était nécessaire de vérifier la validité des considérations théoriques qui permettent d'accèder aux courants d'échange et aux courants limites.

Nous avons pu voir que, pour que la détermination de ces derniers soit correcte par la méthode déjà exposée, il est nécessaire que le couple oxydo-réducteur étudié suive bien la loi de NERNST.

Dans un premier stade, c'est ce que nous avons cherché à vérifier.

I. Etude à l'équilibre du système Sn^{2+}/Sn.

Comme nous avons un système où les formes ox et red existent simultanément dans des phases liquides, il convient de chercher le domaine où la loi de NERNST :

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \operatorname{Lg} \frac{[ox]}{[Red]}$$ est vérifiée.

[ox] représente l'activité de Sn^{2+} en solution , et [Red] l'activité de Sn dans l'amalgame.

Nous avons choisi d'étudier la réponse du couple en maintenant [Red]constant et en faisant varier [ox], et d'autre part à [ox] constant, en faisant varier [Red].

Pour maintenir constant les coefficients d'activité des espèces ioniques en présence, nous utilisons l'électrolyte support H_2SO_4 molaire (1M /litre) dont la force ionique $\mu = 3$.

L'acide sulfurique assume ainsi un double rôle puisqu'il permet également le travail à pH constant. Ce point revêt une importance particulière pour le système étudié en raison de la facile tendance des sels d'étain à l'hydrolyse et aussi en raison de la formation de complexes dit " hydroxos ".

$$(26) \quad Sn^{++} + OH^{-} \rightleftharpoons SnOH^{+} \qquad K = 24,5 \quad (Réf.6)$$

En présence de H_2SO_4 (1 M) la probabilité d'existence de ces complexes semble peu probable.

I - a. Etude à [Red] = Constante.

Si on considère la chaine

$$Hg \,/\, Hg_2SO_4 \,/\, K_2SO_4 \,//\, H_2SO_4 \,,\, SnSO_4 \,/\, Sn(Hg)_x$$

E_1 $\qquad$ E_j $\qquad$ E_2

La force électromotrice s'écrit : $\Delta E = E_1 - E_2 + E_j$

soit : $E_{o1} - \frac{RT}{2F} \text{Log}\,[SO_4^{--}] - E_{o2} - \frac{RT}{2F} \text{Log}(Sn^{2+}) - \frac{RT}{2F} \text{Log} f_{Sn^{2+}}$

$$+ \frac{RT}{2F} \text{Log}(SnHg_x)$$

En postulant que E_j est pratiquement constant, que Log $f_{Sn^{2+}}$ est invariant lorsque la force ionique reste constante, on voit que la variation de ΔE en fonction du logarithme de la concentration en Sn^{2+} doit être une droite de $-\frac{RT}{2F}$.

C'est ce que nous avons réalisé pour plusieurs valeurs de (Sn Hg) comprises entre $8,5\ 10^{-3}$ M et 0,685 M , pour (Sn^{2+}) variant entre $1,74\ 10^{-3}$ M et 1 M.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (11)

qui représente les variations de E en fonction de Log (Sn^{2+}).

On voit que l'on obtient bien des droites dans tout le domaine étudié dont la pente est très voisine de 29 mV / par unité de logarithme.

On peut donc dire que vis à vis de (Sn^{2+}) la loi de NERNST est bien vérifiée.

I - b. Etude à [ox] = constante.

A $[Sn^{2+}]$ = constante, on doit avoir :

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log } [Sn^{2+}] - \frac{RT}{nF} \text{Log } [Sn\ Hg]$$

On voit que E = f (Log [Sn Hg] doit être une droite de coefficient angulaire $-\frac{RT}{nF}$.

Nous avons réalisé des séries de mesures pour Sn^{2+} compris entre 7,5 10^{-3} M et 3 10^{-2} M et des concentrations d'amalgame variant entre 1,14 10^{-2} et 0,685 M.

Les courbes représentatives sont données sur la figure(1
On voit dans ce cas que la loi de NERNST n'est pas vérifiée, dans tout le domaine étudié on n'obtient une droite de pente égale à - 28 mV pour E = f ($\log_{10}$ [Sn Hg], que dans le domaine où l'amalgame est relativement concentré :

$$2,28\ 10^{-2}\ M < Sn(Hg) < 0,685\ M$$

pour les valeurs inférieures à 2,28 10^{-2} M, les valeurs du potentiel sont alors trop positives.

Ceci peut être attribué à une corrosion de l'amalgame qui entrainerait une surconcentration en Sn^{2+} au niveau de l'électrode.

I - c. Détermination du potentiel normal.

Il est possible de déterminer un potentiel normal apparent par double extrapolation.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la loi de NERNST était bien suivie pour des solutions concentrées en amalgame , il est donc possible de calculer à partir des valeurs obtenues pour : Sn (Hg) $> 2{,}28.10^{-2}$ M, la valeur de E pour Sn (Hg) = 1 M, soit E', par extrapolation et ceci pour différentes concentrations en Sn^{2+}.

En étudiant les variations de E' en fonction de Log (Sn^{2+}) on peut si on obtient une droite de pente égale à 29 mV, extrapoler à (Sn^{2+}) = 1, c'est ce qui est représenté sur la figure (13), et on trouve ainsi une valeur de potentiel normal apparent E'_o égale à - 880 mV à $\pm$ 5 mV par rapport à l'électrode Hg/ $HgSO_4$/ K_2SO_4 saturé soit E'_o = - 230 mV / EHN.

Il est à noter qu'en cherchant sur les courbes obtenues à Sn^{2+} variable, les valeurs de potentiel corespondant à Sn^{2+} =(Sn Hg) on obtient une valeur de E'_o comprise entre - 886 et - 880 mV.

Le potentiel normal thermodynamique du couple Sn^{++}/ Sn est égal à -136 mV/ E.H.N.

Le potentiel normal apparent que nous avons trouvé peut se mettre sous la forme :

$$E'_o = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log } f_{Sn^{2+}}$$

ce qui conduirait à une valeur de f(calculée d'après cette relation) de l'ordre de $0{,}5\ 10^{-4}$. Ce qui parait faible.

Il convient toutefois de noter que nous n'avons pas tenu compte de l'enthalpie libre d'amalgamation. Toutefois, il ne semble pas qu'elle provoque une diminution du potentiel normal; en effet, si on écrit :

$$Sn^{2+} + Hg + 2e \rightleftharpoons Sn\,(Hg) \qquad E''_o$$

On a : $\Delta G_o = \Delta G_{o(SnHg)} - \Delta G_{Sn^{2+}}$

or : $\Delta G_{Sn^{2+}} = 2FE_o$

et : $\Delta G_o = \Delta G_{o(Sn\,Hg)} - 2\,FE_o$

On aurait donc :

$$-2\,FE''_o = \Delta G_{o(Sn\,Hg)} - 2\,FE_o$$

Or $\Delta G_{o(Sn\,Hg)}$ est < 0 puisque :

$Sn + Hg \rightarrow Sn\,(Hg)$ est spontanée.

On aurait donc :

$$E''_o = -\frac{\Delta G_{o(Sn\,Hg)}}{2\,F} + E_o \qquad \text{or } \Delta G_{o(Sn\,Hg)} < 0$$

Avec E''_o devant être supérieur à E_o , la valeur E'_o trouvée expérimentalement corrigée de coefficient d'activité est inférieure à E_o.

Nous essayerons dans une deuxième partie de ce travail de donner une interprétation de ce phénomène.

II. Etude cinétique au voisinage de l'équilibre.

II.1 - Etudes préliminaires

Nous avons montré dans la partie théorique de notre exposé que l'obtention des valeurs de α et K_s nécessitait la mesure de I_{eq} , la détermination de I_A , I_K , pour des concentrations d'amalgame et de solution variables.

Notre étude a donc été conduite de façon à satisfaire ces impératifs, ceci nous a conduit à travailler tout d'abord à concentration en amalgame constant et concentration en Sn^{2+} variable; ce qui permet de déterminer à la fois la valeur de I_{eq} et de I_A ; puis à concentration de solution constante et à teneur d'amalgame variable ce qui redéfinit des nouvelles valeurs de I_{eq} et I_K.

A concentration d'amalgame définie et constante, les différentes solutions ont été préparées dans la cellule d'étude à partir d'une solution mère voisine de 0,5 M en $Sn\,SO_4$ et 1 M en H_2SO_4 qui sera diluée par le même acide sulfurique.

La solution de travail étant introduite dans la cellule, on désaère et homogénéise alors par barbotage d'azote R; afin de diminuer le temps de barbotage - donc la durée de corrosion de l'amalgame par H_2SO_4 - l'électrolyte de dilution est lui-même désaéré au préalable.

Après une durée de 10 mn de désaération on note le potentiel d'équilibre (E_{eq}) du système par rapport à l'électrode au sulfate mercureux.

Le potentiel se maintient stable dans le temps et plus particulièrement dans le cas $[Sn^{2+}]$ variable et $[Sn]Hg$ = cte.

Une mesure ampérométrique sur électrode à goutte de mercure au potentiel correspondant au palier de diffusion est ensuite effectuée afin de vérifier le titre obtenu en Sn^{++}.

Un étalonnage préalable de l'électrode à goutte a permis de tracer la courbe étalon :

$$I_\infty = k\,[Sn^{2+}]$$

et de fixer tous les paramètres (Température, pression de mercure, capillaire ...)

II.1 - a Détermination de l'amplitude du balayage de potentiel.

Nos études sur le système Sn^{2+}/ Sn, sur électrode d'amalgame non polarisée, nous ont permis d'obtenir des potentiels d'équilibre définis à mieux d'un milliVolt près.

Dans ces conditions, l'amplitude de balayage en tension doit être supérieure à l'incertitude maximale sur la valeur du potentiel. D'autre part, l'accroissement de potentiel doit être tel que la réaction électrochimique ne produise pas de composés susceptibles de modifier sensiblement la région interfaciale .

Nos études sur la reproductibilité sous courant obtenue en fonction de la largeur de la plage de potentiel exploré, nous ont conduit à adopter une étendue de $\pm$ 3 mV autour du potentiel d'équilibre stationnaire.

II.1 -b Détermination de la vitesse du balayage de potentiel.

Nous avons lors d'une étude préliminaire étudié l'influence de la vitesse de balayage sur les courbes de polarisation

au voisinage de l'équilibre. Cette étude nous a montré que les courbes potentiocinétiques obtenues étaient assimilables à des courbes potentiostatiques pour des vitesses inférieures à 5 mV minute.

Nous pouvons par ailleurs noter que pour des valeurs supérieures (20 mV/minute) les courbes obtenues correspondraient à des régimes transitoires et que nous obtenions des chrono-ampérogrammes à balayage linéaire de potentiel (fig. 14).

Nous avons donc fixé la vitesse de balayage à 3 $mV.mn^{-1}$.

II.1 - c Sens du balayage.

Nous avons choisi d'explorer le domaine de potentiel à partir de la borne la plus négative vers la borne positive, ceci à titre de protection supplémentaire mais superfétatoire dans notre cas, contre une corrosion éventuelle de l'amalgame.

II.1 - d Contrôle du fonctionnement de l'appareillage.

Afin de vérifier si l'appareillage que nous avons mis au point permettait d'obtenir des explorations de potentiel et la détermination des courants correspondants corrects, nous avons testé l'ensemble en utilisant une résistance morte à la place de la cellule d'étude.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure (15). On peut constater que dans un domaine encore plus restreint que celui que nous allons utiliser, la loi d'OHM est parfaitement vérifiée et que du point de vue électrique, notre ensemble répond à nos besoins.

II.1 - e Allure des courbes obtenues.

Nous donnons sur la figure (16), la courbe obtenue pour

une solution 8 10^{-4} M en Sn^{2+} et un amalgame (6,8 $.10^{-2}$). On peut voir que si les courbes obtenues présentent une légère différence de morphologie, néammoins les tangentes aux courbes de polarisation prises au potentiel d'équilibre ont sensiblement la même pente.

II.2 Etude à concentration d'amalgame constante.

Nous avons donc tracé pour un amalgame déterminé les courbes $I = f(\eta)$ avec $-3\ mV < \eta < +3\ mV$, pour des solutions de Sn^{++} de concentrations comprises entre 0,5 M et 2.10^{-3}M.

Pour chacune des courbes obtenues nous avons déterminé la pente à l'origine et, suivant le mode de calcul qui a déjà été exposé, déduit I_{eq} à partir de la relation (22') :

$$\frac{di}{d\eta} = \frac{nF}{RT} I_{eq}$$

Nous donnons à titre d'exemple les résultats détaillés pour Sn = $1,35.10^{-2}$ M (courbe D') condensés dans le tableau ci-contre n°1.

On peut alors représenter les variations de Log I_{eq} en fonction de E_{eq}, et calculer un coefficient de transfert apparent à partir des relations (7) à (11') ce qui revient à négliger les phénomènes de diffusion.

La courbe n° 17 représentée ci-contre, a pour pente dans sa partie ascendante : $\frac{\alpha nF}{2,3RT}$

On peut donc en déduire : $\alpha = \frac{29}{30} = 0,97$

Nous verrons par la suite si on doit tenir compte ou non de la diffusion.

II.3 Etude à concentration de solution constante.

Au début de ce travail, nous avons pensé préparer des amalgames de concentration variable par dilution d'un amalgame concentré. Les résultats obtenus ont alors été très peu reproductibles; en particulier pour les dilutions importantes, on observe des potentiels d'équilibre instables, qui deviennent de plus en plus positifs.

Nous pensons que ceci est du au fait que les solutions n'étaient jamais totalement exemptes de Sn^{4+}, nous nous trouvons dans un cas où lors de l'attente de l'établissement d'un potentiel stationnaire il y aurait déplacement des équilibres entre les trois formes de l'étain Sn° , Sn^{2+} , Sn^{4+},
Aussi nous avons été amenés à préparer des amalgames de concentration déterminées et à les conserver sous protection cathodique jusqu'au moment de leur emploi.

Dans ces conditions les potentiels se stabilisent beaucoup plus vite puisque les opérations intermédiaires nécessitant des passages à l'air sont pratiquement supprimées.

Nous avons pu tracer les courbes I (η) dans les mêmes conditions que précédemment pour des amalgames dont la teneur en étain est comprise entre 0,685 M et 0,0114 M.

Pour tracer les courbes obtenues, nous avons déterminé la pente à l'origine et déterminé I_{eq}.

La représentation de Log I_{eq} en fonction de E_{eq} permet de calculer le coefficient de transfert apparent: $(1 - \alpha)$

La courbe n°18 (C - D) permet de calculer le coefficient relatif à la réduction et on trouve alors :

$$\beta = 1 - \alpha \qquad \beta \neq 1$$

II.4 Détermination de l'influence de la diffusion.

Les calculs que nous venons d'effectuer ne tiennent pas compte des termes correctifs de diffusion introduits dans les équations (20) à (23)

Aussi pour préciser nos résultats sur la valeur des coefficients de transfert mis en jeu lors de la cinétique des réactions, sur électrode d'amalgame :

$$Sn^{++} + 2e^{-} \rightleftarrows Sn$$

nous avons été amenés à déterminer les termes I_A et I_K précédemment définis.

Pour cela, nous avons tracé le faisceau des courbes :

$$\text{Log } I_{eq} = f\ (E_{eq})$$

à (Sn^{++}) variable et (Sn) constante, puis à (Sn) variable et à (Sn^{++}) constante.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure n°19.

L'extrapolation de ces courbes nous permet d'en déduire $I_K = f\ (Sn^{++})$ et $I_A = f\ (Sn)$ dont les valeurs sont regroupées dans les tableaux n° 2 et n°3, et dont les courbes représentatives n°20 et n°21 figurent ci-contre.

Nous possédons alors tous les éléments nécessaires au calcul de I_o à partir de la relation :

$$\frac{1}{I_{eq}} = \frac{1}{I_o} + \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_A}$$

La courbe représentative de $\text{Log } I_o = f\ (E_{eq})$ à [Sn] = cte a

pour pente : $\frac{\alpha n F}{RT}$. Par contre, à $[Sn^{++}]$ = cte, la pente est $(1 - \alpha) \frac{nF}{RT}$.

Or nous avons également exprimé la constante cinétique de la réaction par la relation :

$$K_s = \frac{J_o}{nF\,[Red]^{\beta}\,[ox]^{\alpha}} \qquad (25)$$

Nous pouvons donc en déterminer les valeurs numériques.

II.5 Résultats.

II.5 - a Détermination des coefficients de transfert.

A titre d'exemple, nous avons effectué les calculs de I_o et tracé les courbes corespondantes Log $I_o = f\,(E_{eq})$ pour trois séries de mesures effectuées à $[Sn^{++}]$ variable puis trois autres à [Sn] variable.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les tableaux n° 4,5,6 et 7,8,9 et reportés graphiquement sur la figure 22 (C', D', G').

La détermination des coefficients de transfert α et $(1 - \alpha)$ par la mesure des pentes des courbes : Log $I_o = f\,(E_{eq})$ conduit à :

$$0,56 < \alpha < 0,61$$

$$0,37 < \beta < 0,39$$

Nous pouvons remarquer que le chemin réactionnel envisagé parait correct puisque la somme des coefficients de transfert est très proche de l'unité aux erreurs expérimentales près.

II.5 - b Calcul de la constante de vitesse.

Le calcul point par point de la constante de vitesse à l'aide de la relation (25) conduit à des résultats assez dispersés, ainsi que l'on peut s'en rendre compte en consultant les tableaux précédents :

$$2{,}4 \cdot 10^{-3} > ks\ (cm\ s^{-1}) > 4 \cdot 10^{-4}$$

La relation (25) peut s'écrire en passant aux logarithmes

$$\text{Log } I_o = \text{Log } ks + \text{Log } nF + (1 - \alpha)\text{Log } (Sn) + \alpha \text{Log } (Sn^{++}) \quad (27)$$

En opérant à (Sn) = cte, le graphe Log I_o = f (Sn^{++}) est une droite de pente α et dont l'ordonnée à l'origine Y_o dépend de la concentration en Sn .

Si pour différentes concentrations en Sn on trace la courbe : Log Yo = f (Log Sn) , la pente sera (1 - α) et l'ordonnée à l'origine : Log ks + Log nF . D'où une détermination de ks.

Nous avons essayé de réaliser une telle représentation. Malheureusement la dispersion des points expérimentaux ne permet pas de déterminer ks avec une précision meilleure que celle obtenue en considérant les valeurs extrêmes déduites du calcul point par point.

Afin d'essayer de préciser la valeur de ks, en éliminant les valeurs erratiques, nous avons réalisé une série de calculs reposant sur une modification de la relation (27).

Nous avons :

$$\text{Log } ks = \text{Log } I_o - \text{Log } nF - \alpha \text{ Log } ox - (1 - \alpha) \text{ Log } Red$$

$$= \text{Log } I_o - \text{Log } nF - \alpha \text{ Log } \frac{ox}{Red} - \text{Log } Red$$

Or de la relation de NERNST on tire :

$$\text{Log}\ \frac{ox}{Red} = E_{eq} - E_o \left(\frac{nF}{2,3RT}\right) \qquad (28)$$

Il vient :

$$(29)\quad \text{Log}\ I_o = \text{Log}\ ks + \text{Log}\ nF + \text{Log}\ Red + \alpha \frac{nF}{2,3RT} (E_{eq} - E_o)$$

On peut de même établir :

$$\text{Log}\ ks = \text{Log}\ I_o - \text{Log}\ nF - \alpha\ \text{Log}\ ox - (1 - \alpha)\ \text{Log}\ Red$$
$$+ (1 - \alpha)\ \text{Log}\ ox - (1 - \alpha)\ \text{Log}\ ox$$

Ce qui permet d'obtenir :

$$\text{Log}\ ks = \text{Log}\ I_o - \text{Log}\ nF - \alpha \text{Log}\ ox + \text{Log}\left(\frac{ox}{Red}\right)^{(1-\alpha)} - \text{Log}\ ox$$
$$+ \alpha\ \text{Log}\ ox$$

En introduisant (28)

$$\text{Log}\ ks = \text{Log}\ I_o - \text{Log}\ nF - \text{Log}\ ox + \frac{(1-\alpha)nF}{2,3\ RT} (E_{eq} - E_o)$$

et :

$$\text{Log}\ I_o = \text{Log}\ ks + \text{Log}\ nF + \text{Log}\ ox - \frac{(1-\alpha)nF}{2,3\ RT} (E_{eq} - E_o) \qquad (30)$$

On voit ainsi qu'en prenant les valeurs de I_o correspondant au potentiel normal, les relations (29) et (30) se simplifient en :

$$\text{Log}\ I_o = \text{Log}\ ks + \text{Log}\ nF + \text{Log}\ Red \qquad (29')$$

$$\text{Log}\ I_o = \text{Log}\ ks + \text{Log}\ nF + \text{Log}\ ox \qquad (30')$$

Dans ces conditions, les représentations graphiques de $\text{Log } I_o = f\ (\text{Log Sn})$ à Sn^{++} = cte, et $\text{Log } I_o = f\ (\text{Log } Sn^{++})$ à Sn = cte, ont la même pente 1 et la même ordonnée à l'origine : Log ks + Log nF.

Etant donné que les points expérimentaux obtenus présentent une forte dispersion, nous avons pensé interpoler les valeurs de I_o au potentiel normal apparent (Potentiel dont nous avons déterminé la valeur lors de l'étude à l'équilibre).

Nous avons effectué les calculs pour quatre séries de courbes à Sn^{++} = cte, et quatre séries de courbes à Sn(Hg) =cte.

Les résultats résumés dans le tableau (10) sont représentés graphiquement sur la figure n°23.

On peut noter que la dispersion est toujours assez grande, mais que néanmoins il est possible de tracer une droite de pente l'unité, passant par le maximum de points. Ceci conduit à une détermination de ks :

$$ks = 10^{-3} \pm 0{,}5\ 10^{-3}\ \text{cm. s}^{-1}$$

II.6 Conclusion.

Notre travail avait pour but la détermination des paramètres cinétiques correspondant aux réactions de décharge et d'ionisation de l'étain sur électrode d'amalgame.

En employant la méthode définie par M. BATICLE (3) et expérimentée sur le couple Cd - $Cd\ SO_4$ en milieu H_2SO_4 , 1 M nous avons pu déterminer les coefficients de transfert et la constante de vitesse, dans un certain domaine de concentration de la forme ox et de la forme Red.

Les anomalies que nous avons pu observer aussi bien à l'équilibre, qu'en régime cinétique nous conduisent à penser que le système Sn^{++} / Sn (Hg) n'est pas simple dans tout le dom domaine d'activité.

NOus formulons notre hypothèse de l'existence d'un complexe qui serait responsable d'une part de la divergence observée entre la valeur du potentiel normal extrapolé et la valeur du potentiel normal vrai, et d'autre part, de la dispersion des valeurs de Ks que nous avons obtenues. Aussi, dans la deuxième partie de ce travail, nous allons montrer par diverses méthodes physico-chimiques l'existence de ce complexe et déterminer les constantes qui lui correspondent.

CHAPITRE QUATRIEME

ETUDE DES ANOMALIES OBSERVEES

Dans le chapitre précédent, lors de la vérification de la loi de NERNST et de la détermination du potentiel normal apparent (P.N.A), on notait un écart de ~ 90 mV entre le P.N.A et le potentiel normal vrai, compte non tenu des potentiels de jonction.

De manière générale, les potentiels de jonction à eux seuls ne sauraient donner lieu à des f.e.m aussi élevées, aussi était-on naturellement conduit à les justifier par l'existence probable de complexes ou d'associations ioniques au sein de la solution.

Une première série de mesures doit permettre d'évaluer l'ordre de grandeur des potentiels de jonction, puis, une deuxième étape conduire à la mise en évidence d'éventuels complexes.

Dès 1931, S. MIYAMOTO (7), envisageait déjà les réactions :

$$SnSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2Sn(SO_4)_2 \qquad (31)$$

$$H_2Sn(SO_4)_2 + SnSO_4 \rightleftarrows H_2Sn_2(SO_4)_3 \qquad (32)$$

par analogie à la formation des sels complexes :

$$K_2Sn_2(SO_4)_3 \quad \text{et} \quad K_2Sn(SO_4)_2$$

mis en évidence par MARIGNAC (8), (9).

C.A. DISCHER (10) à (13) après des études approfondies des solutions acides de $SnSO_4$ par différentes méthodes, dont

la conductimétrie, pense qu'il peut y avoir formation de :

$$Sn\ (SO_4)_2^{2-} \quad \text{et} \quad Sn\ (SO_4)_3^{4-}$$

suivant les concentrations relatives de $SnSO_4$ et H_2SO_4.

Les méthodes d'analyse plus fines (telle la spectrophotométrie U.V. par exemple) ont conduit GORDON et BRUBAKER (14), à établir l'existence de l'équilibre :

$$Sn^{++} + H_2O \quad \rightleftharpoons \quad SnOH^+ + H^+ \qquad K = 24,5 \qquad (33)$$

pour des mesures effectuées en milieu $HClO_4$ ou H_2SO_4 de 1 à 10 M.

Ces auteurs ne croient pas à une interaction H_2SO_4 / Sn^{++} mais plus simplement à un phénomène d'hydrolyse, malgré le degré élevé d'acidité du milieu.

Une détermination de K, pour ce même équilibre, par GORMAN (15) à l'aide de la mesure de f.e.m conduit à des valeurs identiques alors que VANDERZEE et RHODES (16) donnent :

$$K = 10^{-1,7} \neq 2 \cdot 10^{-2}$$

D'autres auteurs (17) proposent une équation différente :

$$2\ Sn^{++} + 2\ H_2O \quad \rightleftharpoons \quad Sn_2(OH)_2^{2+} + 2\ H^+ \qquad (34)$$

mais pour la plupart d'entre eux, les espèces ioniques prédominantes seraient :

$$Sn^{++} \quad \text{et} \quad Sn\ OH^+$$

GORDON et BRUBAKER (14) en étudiant la migration par électrophorèse sur papier, ont observé un déplacement et un seul vers la cathode uniquement.

En résumé, on voit deux seules possibilités, (les sulfates et l'eau), d'interaction pouvant modifier l'activité de l'ion Sn^{++}, donc d'intervenir dans les mesures du potentiel

d'électrode.

Si ces interactions se révélent effectives, il est probable que les constantes d'équilibre correspondantes ne doivent pas être très petites, c'est à dire que les complexes engendrés doivent être très peu stables.

La bonne réponse du couple $Sn(Hg)/Sn^{++}$ dans H_2SO_4 1M, fournit un argument favorable dans ce sens puisque la loi de NERNST se trouve bien vérifiée pour des concentrations en Sn^{++} de 10^{-3} à $5.\ 10^{-2}$ M.

I. Détermination des potentiels de jonction.

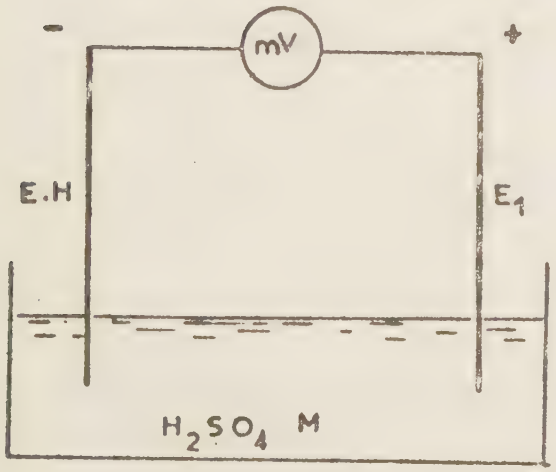
I.1 Principe.

On réalise la chaine :

$$+\ Hg\ /\ Hg_2SO_4\ /\ K_2SO_4\ (sat.)\ //\ H_2SO_4\ /\ Pt,\ H_2\ -$$

E_1 E_j EH

Sa f.e.m. s'écrit donc : $\Delta E = E_1 \pm E_j - EH$



La diffusion des ions H^+ se produisant dans le sens de droite à gauche, l'excès de charges positives apparait donc vers la gauche de la jonction et on peut donc écrire :

$$\Delta E = E_1 + E_j - EH$$

E_1 et EH peuvent être trouvés dans les tables de constantes, ΔE mesuré expérimentalement à l'aide de l'appareillage représenté ci contre.

On déduit donc E_J.

I. 2 Calculs théoriques.

a) Le potentiel de l'électrode de référence est peu cité avec une bonne précision. Nous avons été amenés à le calculer en partant des valeurs thermodynamiques données par LATIMER (18) et en utilisant en approximation simplifiée, l'hypothèse de MAC-INNES pour la détermination du coefficient d'activité de SO_4^{--} dans K_2SO_4 saturé.

En effet :

$$E = E_o - \frac{2,3\ RT}{2F} \text{Log } [SO_4^{--}] \qquad (35)$$

γ_{SO_4} a été calculé à partir de :

$$(\gamma_{\pm\ K_2SO_4}{}_{0,7\ \text{mole}} = \sqrt[3]{\gamma_{SO_4^{--}} \cdot \gamma_{K^+}^2} \qquad (36)$$

Avec $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = (\gamma_{KCl})$ à la même force ionique que K_2SO_4 saturé.

On trouve ainsi : $E_{Hg\ /\ Hg_2SO_4} = + 669$ mV/EHN tandis que l'on note dans la littérature : + 0,65 V (19) et +0,64 V (20). Ce qui semble justifier les approximations utilisées dans le calcul.

b) A la concentration utilisée l'acide sulfurique est dissocié (4) suivant :

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- \qquad (37)$$

Les calculs correspondants seront détaillés plus loin (page 78).

Donc la force ionique de la solution molaire est égale à 1M. A partirdde cette donnée, et en utilisant les constantes (21) (22) necessaires à la détermination de γ_{H^+} dans H_2SO_4 1M . On en déduit le potentiel de l'électrode à hydrogène :

$$E_{EH}^{(H_2SO_4\ 1M)} = + 1,8 \text{ mV / EHN}$$

I.3 Résultats expérimentaux.

La f.e.m mesurée aux bornes est : $\Delta E = 701,3$ mV. En ramenant la mesure par rapport à E.H.N on a :

$$\Delta E = 701,3 + 1,8 \# 703 \text{ mV}$$

On aboutit donc à :

$$E_j = \Delta E - E_1 + EHN$$

$E_j = 703 - 669 = 34$ mV à partir de E_1 calculée
$= 703 - 640 = 63$ mV à partir de la valeur de la littérature la plus favorable.

Sans vouloir emettre d'hypothèse sur la validité de nos calculs, il n'entrait pas dans le cadre de notre travail de faire l'étude thermodynamique du système, il apparait que cette valeur du potentiel de jonction est hors limite avec les écarts constatés au cours de notre étude expérimentale. Aussi avons nous émis l'hypothèse de l'existence de complexes que nous allons tenter d'identifier.

II. Rappel de quelques méthodes d'étude des complexes. Choix de l'électrolyte support.

De nombreux ouvrages spécialisés traitent des méthodes d'étude des complexes (24) (25) et parmi ceux-ci "The determination of stability constants" de F.J.C ROSSOTI et H.ROSSOTI (23) a particulièrement retenu l'attention.

Dans la suite de cette étude, les méthodes spécifique-

ment électrochimiques, telles la polarographie, la conductimètrie, la migration sur support (électrophorèse avec et sans traceur radio-actif), la potentiométrie, complétent les observations spectroscopiques en rayons U.V et I.R.

La simplicité d'utilisation de ces dernières méthodes et la rapidité de mesure qu'elles offrent ont conduit, dans un premier temps à l'examen qualitatif de solutions d'étain II dans $HClO_4$, milieu non complexant de référence, et H_2SO_4 à différentes concentrations. Quant au milieu d'étude, celui-ci a un rôle déterminant.

En fait, les acides susceptibles d'être utilisés comme électrolyte support pour l'étude de complexes sont peu nombreux. La propriété essentielle demandée est bien entendu l'absence de pouvoir complexant vis à vis du cation analysé. Cette caractéristique est obtenue pour des acides dont l'anion est relativement gros, possédant une seule charge et à structure symétrique de préférence.

L'acide perchlorique est couramment utilisé; nous opérerons également dans ce milieu. Mais à l'heure actuelle nous pouvons signaler que des études sont réalisées dans l'acide trichloracétique.

Si besoin est, la force ionique sera ajustée à la valeur désirée par $NaClO_4$.

III. Spectroscopie

III.1 Spectroscopie U.V

L'appareil est un spectrophotomètre LERES à double faisceau. Nous avons opéré avec un défilement de 30 mμ/mn de 200 à 360 mμ.

La solution était introduite dans des cuves en quartz de 1 cm de largeur.

1) $SnClO_4$ dans $HClO_4$

La courbe d'absorption d'une solution d'étain II ne semble pas présenter d'allure spécifique (UV_1 par exemple) figure 24 ci-contre.

Un premier pic d'absorption se révèle vers 210 à 220 mμ , pouvant se dédoubler sous l'influence de certains paramètres (pH, force ionique). Aux longueurs d'onde plus grandes il est accompagné par un épaulement vers 240 mμ ,épaulement parfois englobé dans le premier pic d'absorption ou au contraire détaché pour former un pic plus petit à l'allure arrondie.

2) Influence de l'électrolyte support.

Il semble difficile d'attribuer l'absorption à 210 , 220 mμ à une espèce précise, le même phénomène étant observé avec de nombreux composés, aucune interaction des réactifs de base n'a pu être décelée après vérification de l'absorption dans la bande de 200 à 360 mμ.

Il en est ainsi pour l'eau distillée, l'eau distillée désaérée par barbotage d'azote, de H_2SO_4 et de $HClO_4$ à différentes concentrations.

Cependant les chlorures (HCl plus précisement) donnent un pic très net vers 210 , 215 mμ, il en est de même pour les nitrates.

Les résultats des mesures effectuées se trouvent résumés graphiquement dans les figures 25 à 26.

De manière générale, l'absorption à 210 , 220 mμ varie peu avec le pH et la nature de l'acide, par contre l'absorption à 240 mμ , peu sensible à la nature de l'acide (figure 25) dé-

croit avec la diminution du pH : progressivement en milieu perchlorique, plus rapidement puis se stabilisant en milieu sulfurique. La courbe n° 26 montre une évolution inverse.

Ces mesures montrent qu'il ne semble pas y avoir formation d'une espèce dans les zones de concentration analysées. Au contraire la concentration d'un composé diminuerait puisque l'absorption décroit à 210 , 220 mμ et particulièrement à 240 mμ lorsque la concentration en acide, H_2SO_4 ou $HClO_4$ augmente.

Dans ces conditions, nous pouvons envisager alors l'existence d'un phénomène d'hydrolyse comme explication probable. Ceci d'autant plus que d'autres auteurs (14) ont analysé ces phénomènes en détail et conclu à la présence de l'espèce $SnOH^+$.

Or ultérieurement, d'autres méthodes d'analyse (potentiométrie et polarographie essentiellement) ont très nettement mis en évidence l'apparition de phénomènes pour des concentrations en étain et en H_2SO_4 élevées. Malheureusement, la spectroscopie n'est plus utilisable dès que l'on atteint 10^{-3} M en Sn^{++} car l'absorption est trop importante.

III.2 Spectroscopie I.R.

Nous avons opéré sur un spectrophotomètre UNICAM S.P. 200 avec des cuves en AgCl.

Nous espérions déceler la variation de concentration de l'une des espèces ioniques au cours de la formation de complexe et en déduire éventuellement la composition, car les ions HSO_4^- et SO_4^{--} ont plusieurs raies d'absorption dans le domaine de longueur d'onde utilisé.

Ainsi par exemple, SO_4^{--} a une raie très forte à 9 μ nettement visible sur la courbe (27) ; cependant si on compare les courbes (27) et (28) on remarque que l'eau a un domaine d'absorption qui couvre pratiquement la gamme 2 - 15 μ . Mais ce

qui est plus gênant, c'est que l'ion ClO_4^- absorbe également aux mêmes longueurs d'onde que HSO_4^- et SO_4^{--} (courbe 29). D'où impossibilité de déceler une variation de concentration de ces dernières espèces.

III.3 Conclusion.

Les études par spectroscopie aussi bien U.V. que I.R. ne permettent pas de dégager des conclusions précises quant à la formation de différents composés de Sn^{2+}.

Nous avons pu discerner une absorption dans l'U.V. dont l'origine n'a pu être précisée. Les observations ont été malheureusement limitées à un domaine de très faibles concentrations en Sn^{++} à cause de l'importance des pics d'absorption .

Les méthodes spectroscopiques n'ayant donné les résultats escomptés, nous nous sommes attachés à étudier le comportement de Sn^{++} à l'aide de méthodes électrochimiques.

IV.1 Conductimètrie

IV.1.1 - Principe.

On sait que la conductibilité équivalente Λ d'une solution est liée à la conductibilité spécifique χ par la relation:

$$\Lambda = \frac{1000\ \chi}{\gamma} \qquad (38)$$

où γ est le nombre d'équivalents-gramme par litre de solution.

D'autre part, en première approximation, la conductibilité équivalente d'une solution est égale à la somme des conductibilités équivalentes de chaque ion :

$$\Lambda = \sum \Lambda_+ + \sum \Lambda_- \qquad (39)$$

Ce que l'on peut écrire sous la forme :

$$\Lambda = \sum F u_i \qquad . \quad (40)$$

où u_i est la mobilité des ions.

On voit alors que la formation d'un ion ou d'une espèce complexe, se traduisant par une modification du nombre de charges et de la mobilité, pourra être théoriquement détectée par mesure de conductibilité.

IV.1.2 - Conductimètrie directe.

Nous venons de voir que tous les ions présents dans la solution participent à la conductivité de celle-ci. En conséquence l'exploitation des résultats pouvant être complexe, nous en demeurons à l'étude qualitative.

L'excès d'un électrolyte support peut masquer les variations relatives dues à la formation éventuelle de complexes.

D'autre part, l'étude d'un complexe doit être conduite à force ionique constante. Le remplacement de l'électrolyte support par l'agent complexant va modifier les concentrations relatives de ces espèces et comme leur mobilité peuvent être très différentes, les variations de conductivité peuvent devenir difficilement exploitables.

Tel est le cas de notre étude où l'étain II doit être en solution acide afin d'éviter le phénomène d'hydrolyse.

IV.1.2. - a Appareillage - Solutions.

Nous avons utilisé un conductimètre TACUSSEL CD 6N et une cellule classique de constante voisine de 1.

. Si nous supposons l'existence d'un complexe avec H_2SO_4 ou l'un de ses ions HSO_4^- ou SO_4^{--}, l'agent complexant ajouté devra être H_2SO_4 et non un sulfate.

L'addition d'un sulfate entrainerait une variation de pH par formation de HSO_4^- :

$$SO_4^{--} + H^+ \rightleftarrows HSO_4^-$$

et on peut même observer l'hydrolyse de la solution d'étain (figure n° $(30)_2$ et $(30)_3$).

IV.1.2 - b Résultats.

Les courbes $(30)_1$ et $(30)_4$ et 31 - 32 : $\chi = f(H_2SO_4)$ ne montrent pas de variation sensible de χ.

Par contre, aux fortes concentrations en acide on observe la précipitation de $SnSO_4$.

La comparaison des courbes $(30)_1$ et $(30)_4$ d'une part, 31 et 32 d'autre part, montre que la variation de conductivité est due uniquement à l'addition de H_2SO_4 .

En opérant sur une solution plus concentrée en étain, les résultats observés sont identiques (courbes n° 33, 34).

En conclusion, la conductimètrie directe ne nous permet pas de mettre en évidence la formation de complexes de l'étain en milieu sulfurique.

IV.1.3 Conductimètrie différentielle.

Des résultats expérimentaux obtenus par potentiomètrie et qui sont détaillés plus loin, nous ont montré qu'aux faibles

concentrations en acide, l'équilibre d'hydrolyse :

$$Sn^{++} + H_2O \rightleftharpoons SnOH^+ + H^+$$

modifiait le potentiel d'électrode; ce qui nous a conduit à opérer à pH constant.

Par contre, à partir de solutions de 1 à 6 ions-gramme H^+ par litre, nous n'avons pas noté d'influence du pH.

Il va de soi que cette condition doit être respectée quelle que soit la méthode d'analyse envisagée.
Nous avons tenté une approche de l'étude de notre solution par conductimètrie différentielle, qui permet aisément d'obtenir des mesures à 0,1 % près.

Mais la préparation des différentes solutions $HClO_4$ + H_2SO_4 + $SnClO_4$ ne peut être obtenue qu'à 0,5 % compte tenu des différentes mesures volumétriques réalisées.

IV.1.3 -1° Principe.

On utilise deux cellules conductimètriques en tête de pont, figure (35).

Dans un premier temps, la solution est identique dans les deux compartiments de mesure. L'équilibre doit être réalisé lorsqu'on a égalité des résistances R_1 et R_2 , si les constantes des cellules sont identiques.

Dans le cas présent, il est nécessaire de placer une capacité C_p (0,515 µF) en paralléle aux bornes de la cellule de mesure C_2. On a alors :

$$(Z_{C_2})_o = (Z_{C_1})_o \quad \text{et} \quad (R_2)_o = (R_1)_o$$

Dans un deuxième temps, la solution en C_1 est conservée,

tandis que dans C_2 on introduit une nouvelle solution qui contient une addition de H_2SO_4.

On réalise l'équilibre et on a :

$$(R_{C_2})_1 = (R_{C_1})_o \frac{(R_2)_1}{(R_1)_o}$$

Avec R_1 fixe. (On peut assimiler impédance et résistance dans les cellules).

Dans un 3° temps, la solution de C_2 est transvasée dans C_1. On introduit alors dans C_2 une nouvelle solution d'acide sulfurique (+ étain, etc..)

Et ainsi de suite, de sorte que :

$$(R_{C_2})_n = (R_{C_2})_{n-1} \frac{(R_2)_n}{(R_1)_o}$$

IV.1.3 - 2° Montage expérimental.

Montage expérimental voir figure 35.

IV.1.3 - 3° Conditions opératoires.

Nous opérerons dans les conditions suivantes :

$$Sn^{++} = Cte = 0,15\ M$$

$$H^+ = 6 = Cte = \mu$$

Etant donné la nature du milieu d'étude : H^+ à 6 ions-grammes l^{-1}, les résistances mesurées sont faibles. Nous utiliserons donc des cellules à faible constante 0,16 cm^{-1}.

La résitance de la solution, mesurée au conductimètre TACUSSEL CD 6N, est de l'ordre de 70 Ω et nous permet ainsi de fixer l'ordre de grandeur de R_1.

Au cours de la variation de la concentration de H_2SO_4, nous devons nous attendre à observer une variation de la conductivité de la solution due à la modification de sa constitution ionique, indépendamment des variations engendrées éventuellement par l'existence de complexes. D'où la nécessité de réaliser un essai à blanc, c'est à dire sans étain II.

Nous donnons à titre indicatif les valeurs des conductivités équivalentes (Λ_o) des espèces en présence:

ions	H^+	Sn^{++}	ClO_4^-	HSO_4^-	SO_4^{--}	OH^-
Λ_o	349,8	~ 53	67,4	52	80	199,1

D'après MILAZZO - Electrochimie - Tome I - (Dunod) PARIS .

IV.1.3 - 4° Résultats expérimentaux.

Nous voyons que la courbe $\chi = f(H_2SO_4)$ n° 36 semble conforme à ce que l'on doit obtenir compte tenu des différences de mobilité des ions ClO_4^-, HSO_4^- et SO_4^{--}.

La courbe ($n°36_2$) réalisée en présence d'étain ne montre pas de grande diminution de conductivité malgrè la précipitation observée de $SnSO_4$.

Grâce à la plus grande précision obtenue par mesure différentielle de conductimétrie, les écarts constatés - avec ou sans élément coordinateur - mettent en évidence la formation

d'une espèce nouvelle. Toutefois, ils ne sont pas assez significatifs pour permettre les calculs correspondants, (fig. 37)

IV.2 - Electrophorèse sur support.

IV.2.1° - Principe.

L'électrophorèse (26) fait appel au déplacement des espèces ioniques dans un champ électrique. En réalisant la migration sur un support il est possible de localiser par un moyen approprié de révélation une espèce précise.

S'il existe un ou plusieurs complexes de l'étain avec H_2SO_4, il doit apparaitre une différence de charge et de masse entrainant une variation de leur mobilité. On peut alors espérer révéler l'étain en différents points de la bande support.

IV.2.2° - Appareillage et techniques opératoires.

D'une manière générale, le support est du papier de porosité et de nature variables.

Bien qu'étant d'un emploi relativement simple, la méthode exige le respect de plusieurs conditions : champ électrique uniforme, pH constant, température constante.

La principale difficulté rencontrée est due à la nature acide de l'électrolyte support. La mobilité de l'ion H^+ étant déterminante, les solutions sont très conductrices et pour obtenir des champs électriques de plusieurs volts par centimètre, nécessaires à la migration, on aura des intensités relativement élevées (qqs dizaines de mA). D'où effet Joule et évaporation. Il en résulte donc un flux hydrodynamique qui perturbe les déplacements.

On pourrait diminuer l'acidité de l'électrolyte support et ne pas modifier celle de la goutte déposée. Dans ces conditions, le champ n'est pas uniforme et l'on assiste à une chute importante de potentiel au niveau de la goutte qui empêche la migration.

Nous avons donc été amenés à assurer un refroidissement (27) de la cuve à électrophorèse afin d'obtenir des résultats significatifs, le schèma est donné sur la figure (38).

Dans ces conditions, un critère déterminant est la nature du papier. On devra avoir une imbibition aussi faible que possible. D'autre part, pour une longueur de cuve donnée, eu égard aux caractèristiques de nos alimentations stabilisées en tension, on aura intérêt à opérer sur des bandes étroites afin de diminuer l'intensité .

Après avoir testé plusieurs catégories de papier, nous avons retenu le WATHMAN n° 2 qui permet, pour une intensité identique aux autres spécimens, d'obtenir un champ en volt cm^{-1} nettement plus élevé en raison de sa faible porosité.

Une autre difficulté est apparue : la révélation de l'étain II. Des essais avec H_2S se sont révélés inéfficaces à cause de la très faible concentration de Sn^{++} au niveau de la goutte puis du front de migration. Nous utiliserons le trichlorure d'or ($AuCl_3$) qui donne une coloration rose violacée par formation de complexes.

IV.2.3° - Résultats.

Des migrations sous 200 V , champ 7 V cm^{-1} ont montré (bandes 1,2,3,4) un déplacement cathodique uniquement.

Malgrè différents rapports $\frac{Sn^{++}}{H_2SO_4}$ envisagés, les résultats observés demeurent inchangés et sont regroupés dans le tableau ci-contre (11).

Ceci semblerait montrer qu'il n'existe pas de complexe; toutefois, il ne faut pas perdre de vue que la révélation repose sur une réaction colorimétrique de l'étain II libéré par l'éventuel complexe. Il se peut alors que la sensibilité des méthodes de mise en évidence ne soit pas suffisante ; nous

avons alors pensé à utiliser les éléments marqués.

IV.2.4° - Utilisation de traceurs radio-actifs.

Les manipulations ont été réalisées à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires - C.E.N. - Saclay.

a) Le traceur : ^{121}Sn est obtenu en irradiant SnO dans un flux de 3. 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} pendant 4 jours 1/2 (saturation).

^{121}SnO est ensuite dissout dans $HClO_4$ pur et on obtient la solution de départ 5. 10^{-2} M.

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

b) Electrolyte support :

$HClO_4$	0,1 M
$NaClO_4$	0,1 M

c) Volume de la goutte : 10 µl

	1°) Témoin Sn^{++} seul	2°) Etude Sn^{++} + H_2SO_4
$HClO_4$	0,175 M	0 M
$NaClO_4$	0,222 M	0,137 M
H_2SO_4	0 M	0,0875 M
µ	0,4	0,4
(H^+)	0,175	0,175

d) Conditions d'électrophorèse.

Papier WATHMAN n° 2

U bornes : 125 V - Champ : 3 V / cm

I Initial : 21 mA

I final : 40 mA

Temps de migration : $3^{H}35$.

e) Résultats.(figure 39)

1) Témoin : courbe 1

2) Avec H_2SO_4 : courbe 2

Il n'y a pas de différence notable du front de migration entre les deux courbes. On observe seulement un déplacement cathodique.

Les courbes (39_3) et (39_4) réalisées dans des conditions identiques à la courbe (39_2) confirment les résultats obtenus.

On peut alors penser qu'il n'y a pas de complexe formé, à moins que l'on ne soit en présence de complexes peu stables dont la dissociation serait favorisée par le champ électrique en raison du déplacement des produits de réaction.

Ou bien l'insuffisance du champ électrique n'a pas permis un déplacement suffisant pour pouvoir séparer plusieurs espèces,chargées positivement, de l'ion Sn^{++}.

Comme nous étions à la limite des performances des appareils mis à notre disposition, nous avons donc essayé une autre technique de mise en évidence d'un éventuel complexe

IV.3 - Polarographie.

IV.3.1° - Principe - Equation des courbes.

On observe que la réduction des ions métalliques sur une électrode à goutte de mercure a bien lieu à des potentiels plus négatifs lorsqu'on passe d'un milieu non complexant à un milieu complexant.

Ce déplacement est d'autant plus important que la concentration de l'élément complexant est plus élevée.

Equation des courbes $I = f(E)$

Si l'on a une réaction d'électrode réversible, le potentiel à l'équilibre thermodynamique est donné par la relation de NERNST :

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{M}{M(Hg)} \qquad (1)$$

Où M = Concentration du cation métallique au voisinage de l'électrode.

$M(Hg)$ = La concentration de l'espèce réduite dans l'amalgame

La relation, en principe, n'est valable qu'en l'absence de courant.

Lorsqu'il y a électrolyse, l'intensité doit être extrêmement faible, théoriquement inférieure au courant d'échange, si on veut appliquer cette relation.

Il apparait d'ores et déjà que la polarographie limitera nos observations au domaine des faibles concentrations.

D'une manière générale, le courant a pour expression:

$$I = k (M_o - M) \qquad (2)$$

k = Constante caractéristique de l'espèce qui se décharge et dans laquelle intervient en particulier son coefficient de diffusion.

M_o = Concentration de l'espèce au sein de la solution

M = Concentration de l'espèce à la surface de l'électrode.

Le courant limite I_∞ est obtenu lorsque $M = 0$:

$$I_\infty = k M_o \qquad (3)$$

D'autre part, la concentration $M(Hg)$ du métal dans l'amalgame est proportionnelle au courant d'électrolyse :

$$M(Hg) = k' I \qquad (4)$$

k' = Constante dans laquelle intervient le coefficient de diffusion de l'espèce M dans le mercure.

$$(2) \rightarrow \quad M = \frac{kM_o - I}{k} \quad \text{et avec (3) dans (2)}$$

$$M = \frac{I_\infty - I}{k} \qquad (5)$$

La relation (1) devient alors en introduisant (4) et (5) :

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{I_\infty - I}{k.k' I}$$

$$= E_o - \frac{RT}{nF} \text{Log } k.k' + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{I_\infty - I}{I} \qquad (6)$$

Le potentiel de 1/2 vague $E_{1/2}$ est donné pour $I = \frac{I_\infty}{2}$

de sorte que :

$$E_{1/2} = E_o - \frac{RT}{nF} \text{Log } k.k' \qquad (7)$$

$E_{1/2}$ est donc caractéristique de l'espèce électro-active et indépendant de sa concentration.

D'une manière générale, le potentiel s'écrira alors :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{I_\infty - I}{I} \qquad (8)$$

Envisageons le cas où l'ion simple M peut passer sous forme de complexe suivant l'équilibre :

$$M + pX \underset{Kd}{\rightleftharpoons} M X_p$$

$$Kd = \frac{[M]\,[X^p]}{M X_p}$$

La concentration de l'espèce M libre au sein de la solution devient :

$$M'_o = \frac{Kd\ MX_p}{X^p}$$

Avec un excès d'agent complexant on peut considérer que tous les ions sont complexés et :

$$M X_p \neq M_o \qquad \text{d'où} \qquad M'_o = \frac{Kd\ M_o}{X^p}$$

Les équations 2,3,4 précédentes deviennent :

$$I' = k M'_o - k M' \qquad (2')$$

$$I'_\infty = k M'_o \qquad (3')$$

$$I'_k = M(Hg) \qquad (4')$$

L'amalgame n'est pas affecté par la forme complexée; à concentration égale dans les deux cas on aura : $I = I'$

$$I = kM'_o - kM' = k \frac{Kd\, M_o}{X^p} - k M'$$

$$I = I_\infty \frac{Kd}{X^p} - k M'$$

d'où :

$$M' = \frac{I_\infty}{k} \frac{Kd}{X^p} - \frac{I}{k}$$

En portant M' et M(Hg) dans la relation de NERNST on obtient finalement pour nouveau potentiel de 1/2 vague :

$$E'_{1/2} = E_o - \frac{R1}{nF} \text{Log } k.k' + \frac{RT}{nF} \text{Log } \frac{Kd}{X^p}$$

D'où un déplacement du potentiel de 1/2 vague :

$$\Delta E_{1/2} = E'_{1/2} - E_{1/2}$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \text{Log } Kd - \frac{RT}{nF} p \text{ Log } X$$

Si on trace le graphe $\Delta E_{1/2}$ en fonction de log X, à force ionique constante, l'ordonnée à l'origine est :

$$\frac{2,3\ RT}{nF} \log Kd$$

et la pente de la droite $-\frac{2,3\ RT}{nF}\ P$, avec P = nombre de coordinats.

IV.3-2° Appareillage et Technique opératoire.

Les polarogrammes sont obtenus à l'aide d'un ensemble classique de polarisation à 3 électrodes (figure 40).

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (E.C.S.).

Nous avons réalisé plusieurs séries de mesures à différentes forces ionique et à différents pH à 25°.

IV.3-3° Résultats.

1ère Série : $Sn^{++} = 3,67 \cdot 10^{-2}$ $\mu = 3$, $H^+ = 2$ constants

On a considéré H_2SO_4 comme diacide :

Donc pour 1 mole / 1 de H_2SO_4 $H^+ = 2$, $\mu = 3$

a)

H_2SO_4	0 M	$E_{1/2} = -485$ mV
$NaClO_4$	1 M	
$HClO_4$	2 M	

b)

H_2SO_4	0,8 M	$E_{1/2} = -500$ mV
$HClO_4$	0,4 M	
$NaClO_4$	0,2 M	

d'où $\Delta E_{1/2} = -15$ mV

2ème Série : $Sn^{++} = 6,4 \cdot 10^{-2}$ M $H^+ = 2$, $\mu = 2$ constants

On a considéré H_2SO_4 comme monoacide. Un calcul antérieur nous ayant montré, surtout en présence d'un acide fort tel que $HClO_4$, que H_2SO4 donnait un ion - g H^+ par mole à 1% près.

a)

H_2SO_4	0 M	$E_{1/2} = -470$ mV
$HClO_4$	2 M	

b)

H_2SO_4	1 M	$E_{1/2} = -487$ mV
$HClO_4$	1 M	

$$\Delta E_{1/2} = -17 \text{ mV}$$

La courbe expérimentale $\Delta E_{1/2} = f(H_2SO_4)$ n°(41_2) présente un changement de pente aux environs de 1 mole/l en H_2SO_4 .

3ème Série : $Sn^{++} = 6,4 \cdot 10^{-2}$ $\underbrace{H^+ = 3 \text{ , } \mu = 3}_{\text{constants}}$

Ici également nous avons considéré H_2SO_4 comme monoacide en présence de $HClO_4$.

a) H_2SO_4 0 M $E_{1/2} = -536$ mV

b) H_2SO_4 1 M $E_{1/2} = -551$ mV

$$\Delta E_{1/2} = -15 \text{ mV}$$

La courbe $\Delta E_{1/2} = f(H_2SO_4)$, figure n° $(41)_3$, est translatée par rapport à la précédente.

IV.3-4° Interprétation - Conclusion.

Analysons les courbes $\Delta E_{1/2} = f(H_2SO_4)$.

A la première partie linéaire, correspond un pK = -0,

(Kd = 4,3) et un nombre de coordinats de 0,83; pour la courbe n°(41_2) à $\mu = 2 = H^+$ et Kd = 3,3 à $\mu = H^+ = 3$.

Ce nombre de coordinats est de l'ordre de grandeur de 1 et peut correspondre par exemple à du sulfate d'étain non dissocié. Ce qui ne parait pas aberrant car nous avons pu constater qu'en milieu sulfurique plus concentré il y avait précipitation de $SnSO_4$.

De sorte que l'on pourrait avoir les équilibres successifs :

$$\underset{\text{solide}}{Sn\ SO_4\downarrow} \rightleftharpoons \underset{\text{soluble}}{Sn\ SO_4} \rightleftharpoons Sn^{++} + SO_4^{--}$$

Il parait peu probable que l'ion Sn^{++} soit associé à plusieurs ions SO_4^{--}, par analogie aux sels d'argent en présence de cyanures par exemple, qui donnent successivement :

$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons Ag\ CN\ (solide)$$

$$Ag\ CN\ (solide) + CN^- \rightleftharpoons Ag\ (CN)_2^-$$

et même : $Ag\ (CN)_3^{2-} + CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_4^{3-}$

Par contre DISCHER C.A. (12) pour interpréter ses résultats, admet l'existence de $H_2\ Sn(SO_4)_2$ et même de $H_4\ Sn(SO_4)_3$; existence présumée par MIYAMOTO (7).

L'association de Sn^{++} et SO_4^{--} en $SnSO_4$ est compatible avec la théorie de BJERRUM (28) . Cette théorie d'association des ions est basée sur la distance moyenne d'approche.

En considérant les électrolytes du type II - II, $CdSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, on montre à l'aide de cette théorie que l'association est possible .

Ainsi l'équilibre : $Cd^{++} + SO_4^{--} \rightleftharpoons CdSO_4$ soluble

a été mis en évidence par plusieurs auteurs, à l'aide de méthodes différentes.

1°) $K_1 = 10^{2,31}$ $\mu = 0$ conductimétrie (29)

2°) $K_1 = 10^{2,29}$ $\mu = 0$ potentiométrie (30)

3°) $K_1 = 10^{0,90} = 7,9$ $\mu = 3$ " " (31)

Comparons la valeur de $K_1 = 3,3$ relative à l'équilibre :

$$Sn^{++} + SO_4^{--} \rightleftharpoons SnSO_4$$

obtenue sur la courbe :

$$\Delta E_{1/2} = f\ (H_2SO_4)$$

et la valeur de $K_1 = 7,9$ relative à l'équilibre :

$$Cd^{++} + SO_4^{--} \rightleftharpoons CdSO_4$$

Nous voyons que ces deux résultats sont du même ordre de grandeur, tous deux étant obtenus à force ionique = 3.

Il serait intéressant de connaitre l'évolution de la pente de la courbe $\Delta E_{1/2} = f\ (H_2SO_4)$ pour des concentrations en étain et en acide plus élevées. Mais nous sommes limités par l'importance du courant limite I_∞.

<u>En conclusion</u> : La polarographie semble confirmer l'existence de $SnSO_4$ non dissocié avec $K_d = 3,3$ à force ionique 3. Dans la gamme des concentrations étudiées nous en déduisons qu'il n'existe pas de complexe dont la coordinance soit supérieure à 1. Ayant atteint les limites de la méthode polarographique, pour étudier les solutions plus concentrées en étain nous nous sommes tournés vers la potentiométrie à courant nul.

IV.4 Potentiométrie à courant nul.

IV.4-1° Principe.

La mesure des $\Delta E_{1/2}$ en polarographie ne donne pas toujours la précision souhaitée, de plus les résultats doivent être confirmés par une autre méthode.

Aussi avons nous pensé à utiliser la méthode de mesure de potentiel stationnaire d'électrode à l'équilibre.

Nous avons dans un premier temps envisagé d'utiliser la méthode de LEDEN (34).

Si on dispose d'une électrode réversible par rapport à l'un de ses ions, l'évolution du potentiel nous renseigne sur l'évolution de la concentration de cet ion (Dans la mesure où on opère à force ionique constante afin que les coefficients d'activité demeurent constants).

Une première constatation est la faible sensibilité de la méthode puisque les potentiels mesurés varient avec le logarithme de la concentration.

IV.4-2° Choix de l'électrode indicatrice.

Les études précédentes nous ont montré la bonne réversibilité du couple $Sn(Hg)/\ Sn^{++}$. Nous avons donc un moyen tout indiqué de détermination de l'étain libre dans les solutions sulfuriques.

Nous avons envisagé d'autre part de réaliser une électrode réversible par rapport aux ions sulfates en utilisant le couple : $Hg - Hg_2SO_4\ /\ SO_4^{--}$

Dans ces conditions, nous aurions été en mesure de connaitre exactement la composition ionique des solutions à un instant donné.

Faute d'une technologie appropriée, nous avons renoncé à la fabrication de cette dernière électrode pour des raisons de complexité d'utilisation.

IV.4-3° Appareillage.

Les essais ont été effectués à température régulée à 25° ± 0,2° C.

La cellule utilisée est décrite dans la première partie (figure 6).

L'électrode indicatrice est un amalgame d'étain Sn (Hg) de concentration 0,685 M.

Dans une première série, nous avons abordé cette étude en utilisant l'électrode de référence au sulfate mercureux saturé en K_2SO_4. Par la suite, nous préciserons les raisons qui nous ont conduit à l'abandonner au profit de l'électrode à hydrogène.

Les solutions sont désaérées en permanence par barbotage d'azote puis, lorsque l'équilibre thermique est atteint, on mesure la d.d.p. à l'aide d'un millivoltmètre à grande impédance (TACUSSEL S 70 ASM). Les f.e. m peuvent être lues à ± 0,1 mV.

La solution de $Sn(ClO_4)_2$ est préparée par électrolyse interne à partir de $Cu(ClO_4)_2$ 6 H_2O (p.p.a) en milieu $HClO_4$ 1 M.

En présence d'étain métallique nous avons :

$$Cu^{++} + Sn \rightarrow Cu + Sn^{++}$$

On prépare ainsi une solution mère qui est conservée sous atmosphère d'azote comme nous l'avons décrit dans la première partie.

Les potentiels normaux des couples Cu/Cu^{2+} (+0,337 V/EHN) et Sn/Sn^{++} (-0,136 V/EHN) sont suffisamment différents pour que la concentration résiduelle en ions Cu^{++} soit négligeable:

$$\left(\frac{Cu^{++}}{Sn^{++}}\right) = 10^{-16}$$

IV.4-4° Essais préliminaires.

IV.4.4-1 Force ionique constante.

1°) Courbe n°(42) $E = f(H_2SO_4)$

$Sn^{++} = 4,2 \cdot 10^{-3}$ M
dans $HClO_4$ 1 M
$Sn(Hg) = 0,685$ M
$\mu = 3$
$NaClO_4$ QSP $\mu = 3$

} Ctes

Examinons la courbe $E = f(H_2SO_4)$: Dans l'intervalle de concentration 2.10^{-2} à 6.10^{-1} M en H_2SO_4, on a une variation de type hyperbolique de - 902 à - 941 mV / Electrode au sulfate soit environ 40 mV.

2°) Courbe n°(43) $E = f(H_2SO_4)$

$Sn(Hg) = 0,685$ M , $Sn^{++} = 4,2.10^{-3}$, $\mu = 2$

La variation $E = f(H_2SO_4)$ est du même type . De 2.10^{-2} à 6.10^{-1} M/l en H_2SO_4 , E passe de - 847 à - 950 mV / ECS soit environ 100 mV.

3°) Courbe n°(44) $E = f(H_2SO_4)$

Pour $\mu = 2$ $Sn^{++} = 4.10^{-3}$ $Sn(Hg) = 0,685$ M

On a encore le même type de variation de la courbe $E = f(H_2SO_4)$ De 2.10^{-3} à 6.10^{-3}, E reste constant (- 830 mV environ), puis décroit jusqu'à - 937 mV/ Electrode à sulfate, pour 0,6 mole / l en H_2SO_4.

La variation est de 110 mV environ.

IV.4.4-2 Interprétations.

A une variation de potentiel de 100 mV correspond une variation de la concentration en Sn^{++} libre telle que :

$$\Delta E = 100 = 29 \log \frac{(Sn^{++})_i}{(Sn^{++})_f}$$

$$\frac{(Sn^{++})_i}{(Sn^{++})_f} \sim 1000$$

Pour $(Sn^{++})_i \sim 10^{-3}$ on a $(Sn^{++})_f = 10^{-6}$ M . Ceci dans le cas où cette variation de potentiel serait totalement imputable au complexage de l'étain.

Or la vérification de la loi de NERNST nous a montré que la limite inférieure de réversibilité est voisine de 5.10^{-4} M A ces concentrations les potentiels d'électrode mesurés ne sont plus très stables.

Nous en déduisons donc que plusieurs phénomènes sont à l'origine de cette grande variation de potentiel dans le tracé des courbes $E = f(H_2SO_4)$.

1°) Le potentiel d'équilibre régi par la loi de NERNST est dans notre cas théoriquement indépendant du pH. Or nous avons signalé que l'on pouvait avoir une réaction de solvolyse:

$$Sn^{++} + H_2O \rightleftharpoons SnOH^+ + H^+$$

Ce type de réaction peut donc contribuer à modifier le potentiel d'électrode.

2°) D'autre part, la mesure du potentiel se fait par rapport à une électrode au sulfate suivant la chaine :

$$E \text{ sulfate} \;/\; KClO_4 \text{ (sat.)} \;/^{Ej_1}\; Sn^{++}\, H^+\, ClO_4^- \;//^{Ej_2}\; Sn \text{ (Hg)}$$

On voit donc apparaitre une modification du potentiel de jonction E_{j_2}, lorsque H^+ varie. Nous sommes donc amenés à opérer à pH constant.

3°) Nous avons même envisagé une possibilité de complexe entre Sn^{++} et $HClO_4$ pour justifier ces variations de potentiel.

En effet, examinons les courbes, figure (45), 6,8,7 qui représentent :

$$E_{mV/Sulf.} = f\,[\text{Log } (Sn^{++})] \quad \text{pour } Sn(Hg) = 0{,}685\ M = Cte$$

à force ionique constante et à des valeurs différentes de pH. Ce dernier étant maintenu constant dans le tracé de chaque courbe.

La position relative de ces courbes est en contradiction avec l'équilibre d'hydrolyse. Plus le milieu est acide, plus les potentiels devraient se déplacer vers des valeurs positives . C'est le phénomène inverse qui est observé, bien que la loi de NERNST soit vérifiée à chaque valeur de pH.
Il ne peut donc pas s'agir d'un phénomène de complexage de Sn^{++} par $HClO_4$.

Ces observations confirmées par la figure (46), font apparaitre nettement que ces variations sont dues aux potentiels

de jonction.

Néanmoins, nous avons voulu connaitre l'influence éventuelle de la concentration de différents électrolytes support : $NaClO_4$, $LiClO_4$, $HClO_4$, H_2SO_4 , NaCl , HCl. Avec :

$$Sn^{++} = Cte = 7.10^{-3}$$

$$Sn(Hg) = Cte = 0,685\ M$$

Ces essais sont résumés graphiquement sur la figure (47). On peut constater que les variations de potentiel différent entre les acides et les sels :

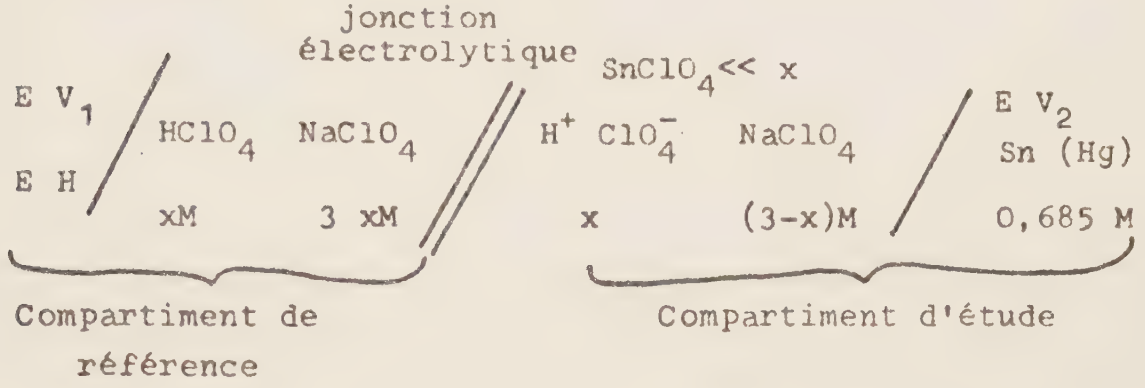
- $NaClO_4$ et $LiClO_4$ ont sensiblement une influence identique.
- H_2SO_4 , HBF_4 , $HClO_4$ ont tous trois une influence du même type mais différente des deux sels précédents.
- Avec NaCl et HCl, le potentiel décroit sans cesse et plus particulièrement avec HCl où la variation ΔE atteint - 220 mV pour 5 M/l . Ceci pourrait être attribué à l'action complexante des chlorures (33) (34) vis à vis de Sn^{++}; mais néanmoins, ΔE est trop important pour être du uniquement à ce phénomène.

Par contre, si on analyse les influences respectives de H_2SO_4 et $HClO_4$ il semblerait que $HClO_4$ soit le plus complexant or ceci parait impossible.Ceci nous confirme l'importance des potentiels de jonction.

Pour minimiser leur importance, nous avons choisi, par la suite, de travailler par rapport à une électrode à hydrogène plongée dans l'électrolyte à la même concentration que la solution d'étude; les deux compartiments étant réunis par un pont électrolytique.Chaque électrode n'est alors qu'indicatrice du pH,ainsi toute réaction se traduisant par la disparition d'ions H^+ pourra être suivie.La pression partielle d'hydrogène influant sur le potentiel de l'électrode de référence, nous avons placé une électrode de verre E.V$_1$ pour contrôler la

stabilité de l'électrode à hydrogène.

Ce qui nous a conduit à réaliser la chaine électrochimique suivante :



- E V_1 permet de s'assurer que le potentiel de l'électrode à hydrogène (E H) ne dérive pas.

- E V_2 permet de suivre le pH dans le compartiment d'étude.

IV.4.4-3 Vérification de la loi de NERNST à différents pH. (figure 48)

Nous avons opéré en milieu perchlorique, à force ionique constante; l'amalgame est de concentration constante 0,635 M, tandis que la concentration en Sn^{++} varie de $1,3.10^{-3}$ à $1,3.10^{-2}$ M.

Ainsi dans la zone de concentration en ions H^+ allant de 0,2 à 0,8 ions-g l^{-1}, le potentiel de l'électrode à hydrogène doit varier de - 59 pH , c'est à dire :

$$59 \log \frac{0,8}{0,2} = + 35,4 \text{ mV}$$

Donc le potentiel de l'électrode Sn(Hg) / Sn^{++} doit devenir plus négatif par rapport à cette référence.

L'expérience nous montre que le potentiel est effectivement devenu plus négatif de 35 mV et d'autre part que la loi

de NERNST est bien vérifiée dans chaque cas (fig.48, courbes 3 et 4).

Nous sommes en mesure de dire qu'il ne paraît pas se former de complexe entre Sn^{++} et $HClO_4$ dans les zones de pH et de force ionique considérées. Nous pouvons même ajouter que la formation éventuelle de complexes hydroxo n'est pas envisageable dans ces mêmes conditions.

Cependant, une méthode très sensible comme la spectrophotométrie d'absorption U.V. peut déceler des variations de concentration d'une espèce tandis que la potentiométrie peut y être indifférente.

IV.4.4-4 Conclusion.

Dans cette partie de notre étude, nous avons pu montrer qu'il n'y avait pas de complexe entre Sn^{++} et $HClO_4$.

Nous avons mis au point une chaîne électrochimique permettant d'opérer à μ = Cte et pH = Cte sans potentiel de jonction.

Nous avons observé (figure 45) un déplacement des potentiels d'équilibre mesurés par rapport à une électrode à sulfate, vers des potentiels plus négatifs. Nous pouvons dès à présent attribuer ces variations aux potentiels de jonction.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons utiliser le couple $Sn(Hg)$ / Sn^{++} comme électrode de comparaison et en faisant varier le pH nous pourrons contrôler la relation : $E = -59$ pH que doit vérifier l'électrode à hydrogène.

Ce qui est résumé graphiquement par la courbe ci-contre (figure n° 49).

IV.4 -5° Tracé des courbes $E = f(H_2SO_4)$ à force ionique et pH constants, H_2SO_4 est considéré comme diacide.

IV.4.5-1) Courbe $E = f(H_2SO_4)$ n° 50

Nous opérerons dans les conditions suivantes :

$$Sn^{++} = 0{,}032\ M \qquad \left.\begin{array}{l} H^+ = 2 \\ \mu = 5 \end{array}\right\} \text{ Ctes}$$

Nous ferons varier la concentration en H_2SO_4 de 0 à 1 Mole/l en admettant H_2SO_4 diacide; donc pour 1 mole /l en H_2SO_4 :

$$H^+ = 2 \qquad \mu = 3$$

La force ionique est maintenue à 5 M par addition de $NaClO_4$.
Les mesures de potentiel sont réalisées aux bornes de la chaîne:

$$E\ V_1 \,/\, HClO_4\ 2M \,/\, \begin{array}{l} Sn^{++} \\ H_2SO_4\ xM \\ HClO_4\ 2-2x \\ NaClO_4\ 3-x \end{array} \,//\, E\ V_2$$

$$E\ H \,/\, NaClO_4\ 3M \qquad\qquad Sn\ (Hg)\ 0{,}685\ M$$

Le rapport des concentrations $\frac{H_2SO_4}{Sn^{++}}$ variant de 0 à 27, le potentiel du couple Sn/sn^{++} ne varie que de 13 mV environ vers les potentiels plus négatifs.

Mais nous constatons que parallélement le potentiel de E.V a augmenté de 12 mV (et même 16,3 mV courbe 51) . Nous en déduisons que H_2SO_4 ne se comporte pas comme un diacide.
La force ionique varie ainsi que les potentiels de jonction.
Il est d'ailleurs intéressant de noter que le potentiel de l'électrode $Sn(Hg) / Sn^{++}$ varie comme le potentiel de l'électrode de verre (courbe 50) c'est à dire qu'on peut penser que

les variations observées sont essentiellement dues aux variations des potentiels de jonction.

IV.4.5-2) Etude du comportement de H_2SO_4.

CHARLOT (35) donne pour H_2SO_4 :

$$pK_1 = -3 \qquad K_1 = 10^3$$
$$pK_2 = 1,9 \qquad K_2 = 10^{-1,9} = 1,25.10^{-2}$$

Ce qui signifie qu'on peut considérer que la première dissociation est totale; mais il n'en est pas de même pour la deuxième. En présence d'un acide fort tel que $HClO_4$, que devient cette deuxième dissociation ?

Soit C_1 : la concentration totale en sulfate en mole/l

C_2 : la concentration totale en $HClO_4$ en mole /l

Nous avons les équations :

$$(1) \qquad C_1 = HSO_4^- + SO_4^{--}$$

$$(2) \qquad (H^+) = \frac{K_2\ (HSO_4^-)}{(SO_4^{--})}$$

K_2 : constante relative à l'équilibre : $HSO_4^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H^+ + SO_4^{--}$

Bilan d'électroneutralité :

nombre d'équivalents + = nombre d'équivalents -

$$(3) \qquad (H^+) = (HSO_4^-) + 2\ (SO_4^{--}) + C_2$$

En combinant ces différentes équations on obtient:

$$(H^+)^2 - (C_1 + C_2 - K)\ (H^+) - K\ (2C_1 + C_2) = 0 \qquad (4)$$

Premier cas: $C_1 = 0,160$, $C_2 = 1,677$

Portés dans la relation (4) on en déduit : $H^+ = 1,837$ éq/l tandis que la somme : $C_1 + C_2 = 1,837$.

Deuxième cas : $C_1 = 1$, $C_2 = 1$ (4)→ $H^+ = 2,003$

Troisième cas: $C_1 = 1$, $C_2 = 0$ (4)→ $H^+ = 1,008$ et non 2

Quatrième cas: $C_1 = 2$, $C_2 = 0$ (4)→ $H^+ = 2,008$

Nous voyons donc que nous sommes amenés à considérer avec une très bonne apporximation H_2SO_4 comme un monoacide, du point de vue du pH et de la force ionique d'une solution.

Ainsi lorsque l'acidité d'une solution est assurée par $HClO_4$ 2M ou par H_2SO_4 1M, on doit avoir une variation de potentiel de l'électrode de verre ou d'hydrogène de :

$$\Delta E = 59 \log \frac{(H_1^+)}{(H_2^+)}$$

$$= 59 \log \frac{2}{1,01} \sim 17 \text{ mV}$$

Ce qui est effectivement observé sur la courbe (51).

IV.5.6° Courbes $E = f(H_2SO_4)$ à force ionique et pH constants H_2SO_4 considéré comme monoacide.

La chaine électrochimique est identique au cas précédent, à savoir :

E H / $HClO_4$, $NaClO_4$ // Sn^{++}, $HClO_4$, $NaClO_4$, H_2SO_4 / Sn(Hg)

E V_2 E V_1

1°) Courbes (52), (53), (54).

Nous avons opéré à différentes forces ioniques pour un pH donné. Les résultats expérimentaux sont représentés par les courbes ci-contre : (52), (53), (54).

D'une manière générale, on voit que le pH ne varie pas dans le compartiment d'étude. De même le potentiel de l'électrode d'amalgame d'étain varie peu (20 mV en moyenne) lorsqu'on passe d'un rapport :

$$\frac{(H_2SO_4)}{(Sn^{++})}$$ égal à zéro, à un rapport 312 et même 624.

Si cette variation de 20 mV est due uniquement à l'électrode d'étain (pas de potentiel de jonction en particulier) la concentration de l'étain libre a varié d'un rapport tel que :

$$\Delta E = 29 \log \frac{(Sn_i^{++})}{(Sn_f^{++})} = 20 \qquad \frac{(Sn^{++})_i}{(Sn^{++})_f} = 4,9 \sim 5$$

Nous voyons que 1/5 environ de l'étain n'est plus sous la forme libre, c'est à dire que la constante de stabilité d'un complexe correspondant ne doit pas être très petite.

En première approximation on peut facilement établir la relation qui lie la variation de potentiel ΔE, en fonction de la concentration en agent complexant, à la constante de formation K_f du complexe et au nombre de coordinats p.

Appelons :

C_o : la concentration initiale de l'étain sans agent complexant.

C_t : la concentration de l'étain libre à un instant donné en présence d'agent complexant.

$(X)_t$: la concentration libre de l'agent complexant X au même instant t.

La variation ΔE, de potentiel observée s'écrit :

$$\Delta E = \frac{2,3\ RT}{2F} \log \frac{C_o}{C_t} \qquad (1)$$

Si le complexage de Sn_{II} a lieu suivant la réaction :

$$Sn_{II} + pX \overset{K_f}{\rightleftharpoons} Sn_{(II)}\ X_p \qquad (2)$$

en faisant abstraction des charges électriques.

$$K_f = \frac{(Sn_{II}\ X_p)}{(Sn_{II})\ (X)_t^p} \qquad (3)$$

1°) Lorsque le complexant X est en excès devant Sn_{II}, on peut considérer que $(X)_t$ est égal à la quantité de X introduite exprimée dans la même unité de concentration, c'est à dire qu'on néglige la quantité nécessaire au complexage devant la quantité introduite C_x

$$(X)_t \ \# \ C_x \qquad (4)$$

2°) Si le complexe est suffisamment stable, sa concentration est alors pratiquement égale à la concentration initiale de Sn_{II}.

$$\text{d'où} \quad K_f = \frac{C_o}{(C)_t\ (C_x)^p} \qquad (5)$$

d'où on en déduit :

$$C_t = \frac{1}{K_f} \frac{C_o}{(C_x)^p} \qquad (6)$$

En portant (6) dans (1) :

$$\Delta E = \frac{2,3\ RT}{nF} \log \frac{\not{c}_o\ K_f\ (C_x)^p}{\not{c}_o}$$

Si C_x est la concentration molaire de H_2SO_4 , on obtient finalement la relation :

$$\Delta E = \frac{2,3\ RT}{nF} \log K_f + \frac{2,3\ RT}{nF}\ p \cdot \log (H_2SO_4)$$

dont la représentation graphique permet de déterminer K_f par l'ordonnée à l'origine et p (nombre de coordinats par mesure de la pente). (n=2)

Nous obtenons alors les valeurs numériques suivantes (courbes 52, 53, 54)

$K_f = 7,4$ pour $\begin{cases} \mu = 1 & H^+ = 1 \quad (54) \\ \mu = 3 & H^+ = 2 \quad (52) \end{cases}$

$K_f = 2,6$ pour $\mu = 2$ $H^+ = 2$ (53)

avec $p \sim 1$

C'est à dire qu'on aurait l'un des équilibres :

$$Sn^{++} + HSO_4^- \rightleftarrows SnHSO_4^-$$

$$Sn^{++} + SO_4^{--} \rightleftarrows SnSO_4$$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par polarographie.
D'ailleurs les courbes :

$$\Delta E = f\ (H_2SO_4) \quad \text{et} \quad \Delta E_{1/2} = f\ (H_2SO_4)$$

ont une allure assez semblable; un changement de pente assez

net se manifeste au voisinage de 1 mole/l en H_2SO_4.

Nous sommes donc amenés à augmenter la concentration de H_2SO_4, mais aussi de bloquer la force ionique et le pH à des valeurs élevées.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la linéarité de réponse du système : Sn(Hg)/ Sn^{++} à force ionique (= 6 M) et à différentes concentrations en H_2SO_4 . (Courbes ci-contre n° 55).

- La loi de NERNST est bien vérifiée pour $Sn^{++} < 10^{-1}$ M dans H_2SO_4 variant de 0 à 4 Mole / 1.

- Dans H_2SO_4 5M, la précipitation de $SnSO_4$ (confirmée dans les paragraphes suivants) apparait à partir de : $Sn^{++} = 5.10^{-2}$ M , tandis que les potentiels deviennent plus négatifs.

- Dans H_2SO_4 6 M, la précipitation se manifeste à partir de $Sn^{++} = 2. 10^{-2}$ M.

2°) Courbe n° $(56)_1$

Ctes $\begin{cases} H^+ = 6 \qquad \mu = 6,70 \\ Sn^{++} = 0,14 \text{ M.} \\ Sn(Hg) = 0,685 \text{ M.} \end{cases}$

Nous constatons qu'il apparait un léger louche blanchâtre dès la première addition de H_2SO_4 . A la deuxième, il apparait très nettement un précipité cristallin blanc. Ce précipité devient de plus en plus abondant au fur et à mesure que la concentration en H_2SO_4 augmente.

Remarque : Un dosage préalable nous montre qu'il n'y a pas

d'étain IV dans la solution perchlorique mère, à la précision des mesures volumétriques près. Ce précipité observé n'est donc pas $Sn(SO_4)_2$ par exemple.

Une nécessité s'impose : déterminer la nature et la composition du précipité.

3°) Identification du précipité.

Nous nous placerons dans les conditions de précipitation observées lors du tracé de la courbe n° $(56)_1$. Plus précisément en A.

Le précipité est recueilli quantitativement, lavé à l'alcool éthylique puis séché à 80° et pesé.

En A : $\Delta E = 54,7$ mV $\qquad \dfrac{(Sn^{++})_i}{(Sn^{++})_f} = 77,5$

Comme $(Sn^{++})_i = 3,75 \cdot 10^{-3}$, on en déduit : $(Sn^{++})_f = 4,4.10^{-5}$

d'où : $3,7 \cdot 10^{-3}$ ions Sn^{++} ont disparus.

Si on les suppose sous la forme $SnSO_4$, le précipité devrait peser :

$$3,7.10^{-3} \text{ ions} \times \underbrace{214,76}_{SnSO_4} = 794,52 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

L'expérience sur deux essais donne : 0,793 g et 0,796 g .

Nous avons renouvelé les essais dans les conditions de concentration du point B (courbe 56) et obtenu des résultats analogues.

Le précipité est donc $SnSO_4$.

Nous avons eu une confirmation de la nature du précipité en effectuant une analyse aux rayons X.

Or il se pourrait qu'au moment de la précipitation le produit ne soit pas $SnSO_4$, mais une forme instable. De sorte qu'après lavage à l'alcool, séchage à l'étuve à 80°, on obtienne un produit plus stable tel que $SnSO_4$.

Le produit instable pourrait éventuellement être un hydrogéno sulfate susceptible de se décomposer suivant le processus :

$$Sn(HSO_4)_2 \rightarrow SnSO_4 + H_2SO_4$$

D'où la nécessité d'une analyse non destructive in situ si possible.

L'observation aux rayons X de la solution et de son précipité, à travers une feuille mince de MILAR (polyesther) sans séparer le précipité de la solution nous a redonné le diagramme de $SnSO_4$.

D'autre part, nous avons dosé dans le précipité les sulfates par gravimétrie et l'étain par iodométrie, les résultats montrent que l'on a un ion-gramme de SO_4^{--} par atome d'étain ; nous pouvons donc confirmer la nature du précipité , il correspond à $SnSO_4$.

4°) Courbes (57).

Nous opérons à force ionique et (H^+) voisins de 6 mais à des concentrations en étain plus faibles.

Les courbes $E = f(H_2SO_4)$ obtenues sont intermédiaires entre la courbe (56) et la série des courbes (52), (53), (54).

- Avec Sn^{++} $1{,}07.10^{-2}$ (figure 57_1), la précipitation est observée à partir de 0,321 M. en H_2SO_4 lorsqu'on prépare la solution. Ceci se passe avec échauffement, et lorsque l'équi-

libre thermique est atteint (25° C), la solution est parfaitement limpide; le précipité s'est dissous. Le potentiel de l'électrode d'étain devient plus négatif au fur et à mesure qu'on augmente la concentration en H_2SO_4 . En même temps le potentiel de l'électrode de verre devient plus négatif. A partir de 5,3 mole/l en H_2SO_4 on ne voit plus se former de précipité, la solution reste toujours limpide.

Les phénomènes décrits se reproduisent pour des concentrations en Sn^{++} initiales plus faibles $5,4.10^{-3}$ M . Courbe $(57)_2$.

5°) Vérification du comportement de l'électrode de verre lorsque $H^+ = 6$ ion - g /l .

Nous avons constaté que dans le paragraphe (4°) précédent le potentiel de l'électrode de verre devenait plus négatif au fur et à mesure que la concentration en H_2SO_4 augmentait. Nous avons donc étudié ce phénomène.

a) Montage expérimental.

Nous savons qu'en milieu perchlorique Sn^{++} n'est pas complexé. Nous utiliserons donc le couple Sn^{++} / Sn(Hg) comme électrode de référence et à l'aide des deux cellules couplées nous opérerons en éliminant pratiquement les potentiels de jonction .

b) L'analyse des courbes .

L'analyse des courbes (58) et (59) en milieu $HClO_4$, nous montre que les deux électrodes de verre EV_2 et EV_1 testées ont une réponse linéaire en - 59 log (H^+) pour des acidités inférieures à 2 ions-g H^+ /l.

Pour des concentrations en ions H^+ supérieures, il n'y

a plus de linéarité mais les écarts par rapport à la courbe théorique sont faibles : 17 mV pour 6 moles /l de $HClO_4$.

En milieu sulfurique (figure 59) un calcul effectué sur les annexes 1 et 2 montre que la première dissociation de l'acide sulfurique intervient de manière déterminante. On peut cependant noter que les potentiels de l'électrode de verre sont un peu plus positifs que ne le laisse prévoir l'équation :

$$E = -59 \log H^+$$

jusqu'à 1 mole/l en H_2SO_4 , la pente n'est que de 57 mV/unité log, puis elle devient 73 mV/ unité log, de 1 à 6 mole/l.

On peut néanmoins considérer que, même à des concentrations en ions H^+ égales à 6 ions-g/l, les variations du potentiel de l'électrode de verre sont dues à des variations de la concentration des ions H^+ (puisque nous opérons à μ = Cte)

Nous ne parlerons donc pas de mesure des pH dans ces conditions; mais nous noterons seulement les variations de potentiel de l'électrode de verre que nous utiliserons à des fins qualitatives pour justifier nos hypothèses.

6°) Analyse des courbes.

Il apparaît nettement que la courbe $\Delta E = f(H_2SO_4)$,est (n° 56) caractéristique d'une réaction de précipitation ou neutralisation. Nous allons déterminer son équation, en ne mettant pas en jeu les approximations utilisées précédemment.

Si nous sommes en présence de l'équilibre :

$$Sn^{++} + SO_4^{--} \underset{K_d}{\rightleftharpoons} SnSO_4\downarrow$$

En prenant l'activité de $SnSO_4\downarrow$ = 1, il vient :

$$(SO_4^{--}) = \frac{K_d}{(Sn^{++})}$$

A volume constant, en appelant Y la concentration correspondant à l'étain Sn^{2+} combiné et C_o la concentration initiale, $(Sn^{++})_t$ = la concentration à l'instant t; on a :

$$(Sn^{++})_t = C_o - y \qquad (7)$$

$$(SO_4^{--})_t = x - y \qquad (8)$$

où x = totalité des ions sulfates (libres + liés à l'étain)

$x = (SO_4^{--})_t + (SnSO_4)$

d'où : (7) - (8) →

$$(Sn^{++})_t - (SO_4^{--})_t = C_o - x$$

$$(Sn^{++})_t - \frac{K_d}{(Sn^{++})} = C_o - x$$

$$(Sn^{++})^2 - (C_o - x)\ Sn^{++} - K_d = 0 \qquad (9)$$

De plus x doit être tel que les deux conditions suivantes soient également satisfaites :

1- De l'équilibre : $HSO_4^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} SO_4^{--} + H^+$

on tire : $$(x - y) = SO_4^{--} = \frac{K_2}{(H^+)} (HSO_4^-) \qquad (10)$$

2- Bilan de masse de H_2SO_4 introduit à la concentration C.

$$C = HSO_4^- + x$$

D'où :

$$(x - y) = \frac{K_2}{(H^+)} (C - x)$$

Avec y tiré de (7) on obtient :

$$(x + Sn^{++} - C_o)\, H^+ = K_2 C - K_2 x$$

d'où :

$$x = \frac{(H^+)C_o + K_2 C - (Sn^{++})(H^+)}{(H^+) + K_2}$$

On porte dans l'équilibre (9) :

$$K_2 (Sn^{++})^2 - K_2 (C_o - C) Sn^{++} - K_d (H^+ + K_2) = 0$$

$$(Sn^{++})_t = \frac{1}{2K_2} \left[K_2 (C_o - C) + \sqrt{K_2^2 (C_o - C)^2 + 4K_d (H^+ + K_2) K_2} \right] \qquad (11)$$

et comme :

$$\Delta E_{Sn/Sn^{++}} = 29,17 \log \frac{(Sn^{++})_o}{(Sn^{++})_t}$$

On en déduit donc l'équation générale de la courbe :

$$E = f(H_2SO_4) \qquad \text{avec} \qquad C = (H_2SO_4) \text{ mole/l}$$

$$\Delta E = 29,17 \log C_o + 29,17 \log 2K_2 - 29,17 \log \left[K_2 (C_o - C) + \sqrt{K_2^2 (C_o - C)^2 + 4K_d K_2 (H^+ + K_2)} \right] \qquad (12)$$

Cas particulier du point équivalent.

On est au "point équivalent" lorsque la concentration équivalente du réactif titrant (H_2SO_4) est égale à la concentration équivalente de l'espèce titrée (Sn^{++}) .

D'une manière générale, ceci se traduit par un point d'inflexion sur la courbe : $\Delta E = f(C)$

La relation (11) donne alors pour $C = C_o$

$$K_2 \, (Sn^{++})^2 = K_d \, H^+ + K_d \, K_2$$

$$(Sn^{++})^2 = \frac{K_d . H^+}{K_2} + K_d = K_d \left(\frac{H^+}{K_2} + 1 \right)$$

et

$$\Delta E_{éqt} = 29,17 \log C_o - \frac{29,17}{2} \log K_d \left(\frac{H^+}{K_2} + 1 \right)$$

La seule inconnue est K_d si on considère que les variations d'activités sont égales aux variations de concentration, on peut donc déterminer la constante de dissociation du complexe à la force ionique considérée.

Le calcul effectué pour :

$C_o = 0,14$ M. $\qquad$ $K_2 = 10^{-1,9}$

$H^+ = 6$ $\qquad$ $\Delta E = 12$ mV

donne :

$$K_d = 6,3 \cdot 10^{-6}$$

$$K_d \# 6.10^{-6}$$

Cette valeur ne repose que sur une seule détermination. A l'aide de l'équation générale et des mesures expérimentales, nous avons déterminé la valeur de K pour chaque mesure correspondante sur calculatrice I.B.M. 360.

Le tableau de résultats ci-contre, montre que la précision des mesures n'est pas la même en chaque point de la courbe $\Delta E = f(C)$.

On peut néanmoins donner :

$$K_d = 6,59 \cdot 10^{-5} \pm 8,25 \cdot 10^{-5}$$

De sorte qu'on ne peut se fixer que la limite supérieure de l'erreur relative et :

$$K_d = 6 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-5}$$

Si on trace la courbe : $\Delta E = f(H_2SO_4)$, en coordonnées linéaires, figure $(60)_1$, on peut effectivement constater que le point d'inflexion se situe pour $C = C_o$.

D'autre part, l'étude mathématique de la fonction : $\Delta E = f(C)$ confirme l'existence :

a) de deux points d'inflexion, le 1er pour $C = 0$ et le 2ème pour $C = C_o$,

b) de la branche asymptotique $y = \alpha \log C$, avec

$$\alpha = \frac{2,3\ RT}{nF}$$

De sorte qu'on peut vérifier que la représentation graphique est semblable à la courbe expérimentale obtenue figure $(60)_2$.

En résumé : la potentiométrie nous a permis de mettre en évidence l'existence de l'équilibre :

$$Sn^{++} + SO_4^{--} \rightleftharpoons Sn\ SO_4$$

Suivant les concentrations relatives de ces espèces, nous pouvons même obtenir la précipitation de $Sn\ SO_4$ (courbes 56)

Cependant $SnSO_4$ non dissocié mais soluble existerait en particulier pour :

$$Sn^{++} = 1{,}07 \cdot 10^{-2} \quad \text{dans } H_2SO_4 \text{ 6 M.}$$

et même $5 \cdot 10^{-3}$

(courbes 57_2) ; la précipitation se produisant alors à partir de :

$$Sn^{++} \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

Pour des concentrations inférieures à 2 M en H_2SO_4, on ne décèle pratiquement plus, par ces méthodes, l'existence de forme complexée de l'étain. En effet, la loi de NERNST en particulier (figure 55) est bien vérifiée.

- CONCLUSION -

L'objectif initial de notre travail tendait à déterminer les constantes cinétiques de la décharge de l'étain sur électrode d'amalgame. Nous avons pu y parvenir en utilisant la technique mise au point par Mme BATICLE (3) lors de l'étude de la décharge du cadmium.

Ainsi nous avons pu trouver pour l'étain le coefficient de transfert égal à 0,56 et la constante de vitesse à 10^{-3} cm sec^{-1}.

D'autres chercheurs ont obtenu des valeurs voisines, ainsi KHALAFALLA et ses collaborateurs (36) par l'étude des courbes anodiques de polarisation donnent $\alpha = 0,5$, et $2,5 10^{-2} > ks > 3,6\ 10^{-3}$.

Par la méthode de la double impulsion galvanostatique CARLE et ses collaborateurs (37) trouvent $\alpha = 0,5$ et $\beta = 0,46$ $ks = 10^{-2}$ cm sec^{-1}.

KOSTYUKOVA G.C. , KAZAKOV V.A. , VAGRAMYAN A.T. (38) (39) ont étudié la cinétique de réduction de Sn^{2+} en milieu sulfurique sur électrode à disque. La méthode de relaxation a conduit aux valeurs de $ks = 4 .10^{-6}$ cm sec^{-1} ; $\alpha = 0,56$

D'autre part, KOVALENKO et ses collaborateurs (40) ont déterminé $ks = 0,86\ 10^{-8}$ cm sec^{-1} par étude oscillopolarographique en milieu tartrique.

Par contre nos résultats sont relativement éloignés de ceux obtenus par JEANNE (41). On peut supposer que dans les conditions de travail de cet auteur, le transfert de charge

n'est pas l'acte le plus lent de la cinétique mais plutôt l'électrocristallisation qui serait responsable de la valeur élevée trouvée.

Si nous comparons nos résultats à ceux déjà décrits dans la littérature, nous notons qu'ils sont en bon accord pour les valeurs de α et β , mais que pour les valeurs de ks, ils se révélent sensiblement différents. Toutefois la valeur que nous trouvons se situe entre les valeurs extrêmes déjà connues.

L'anomalie que nous avons observée sur le comportement d'une électrode d'amalgame d'étain en présence d'une solution d'étain stanneux a vivement attiré notre attention et nous a conduits à chercher la cause de déplacement du potentiel d'équilibre vers des valeurs trop négatives.

L'ordre de grandeur de l'écart entre le potentiel normal expérimental et le potentiel normal thermodynamique se situe vers 90 mV.

Nous avons tenté de chiffrer la valeur du potentiel de jonction constant existant entre l'électrode d'étude et l'électrode de référence utilisée. Les différents calculs et mesures ont montré qu'il était pratiquement impossible d'atteindre une valeur aussi élevée, bien que l'influence d'un tel phénomène se fasse sentir dans le sens d'un abaissement des potentiels .

Il nous a semblé que cette anomalie pouvait être liée à l'existence possible d'un complexe d'étain en milieu sulfurique ainsi que le laisse prévoir la littérature (7) (10) (11) (12) (13).

Dans des conditions expérimentales, voisines de celles

exposées dans la première partie de cette étude, nous nous sommes efforcés de mettre en évidence un tel complexe.

Les essais conduits par des méthodes spectroscopique, conductimétrique et électrophorétique, n'ont donné aucun résultat positif, en raison des impératifs inhérents à ces techniques.

Cependant la polarographie et la potentiométrie ont permis de révéler l'existence d'une formation d'étain non ionique en solution.

L'étude entreprise a permis de conclure que le masquage de l'étain libre était du à une dissociation incompléte du sulfate stanneux.

Divers modes de calcul ont permis de déterminer l'ordre de grandeur de la constante de formation du selnon dissocié.

Toutefois, la précision de nos mesures n'est pas suffisante pour donner en toute rigueur une valeur de cette constante. D'aprés nos résultats, nous pensons que celle-ci est égale à :

$$K_d = 6 \cdot 10^{-6} \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$$

Dans ces conditions, en prenant pour K la valeur moyenne $6 \cdot 10^{-6}$ et à l'aide de la relation $(_{12})$ en se plaçant dans les conditions de détermination du potentiel normal apparent (courbe n°13) on obtient un ΔE voisin de - 50 mV, pour $C_{(H_2SO_4)} = 1$, $(H^+) = 1$, $C_o(Sn^{++}) = 1$.

Ainsi avec la precision de nos mesures il ressort que l'écart observé dans la première partie de notre étude, entre les valeurs des potentiels expérimentaux et les potentiels thermodynamiques, se trouve pratiquement justifié, si on considére l'existence du potentiel de jonction et la présence d'étain non dissocié en solution.

En résumé, ce travail a permis de montrer l'intérêt que présente la méthode de polarisabilité au voisinage de l'équilibre pour l'étude de la cinétique électrochimique sur électrode d'amalgame.

Elle se révéle féconde si l'on parvient à bien définir les espèces ioniques existant au niveau de l'interphase électrode - solution, bien que les extrapolations nécessaires, pour la détermination des courants limites anodique et cathodique restreignent quelque peu ses possibilités.

- SOMMAIRE -

page

INTRODUCTION a

CHAPITRE PREMIER

GENERALITES SUR LES REACTIONS D'ELECTRODE 1

I. Polarisation de transfert. 2

II. La polarisation de diffusion s'ajoute à la polarisation de transfert. 6

III. La polarisation de transfert est négligeable devant la polarisation de diffusion. 9

CALCUL THEORIQUE DES PARAMETRES 11

PRINCIPE D'UTILISATION DES COURANTS D'ECHANGE A L'EQUILIBRE. 14

CHAPITRE DEUXIEME

TECHNIQUES EXPERIMENTALES 16

I. Les solutions. 18

II. Les amalgames. 20

III. La cellule de mesure. 22

IV. Les mesures - Appareillages et Techniques. 25

CHAPITRE TROISIEME

RESULTATS EXPERIMENTAUX 27

I. Etude à l'équilibre du système Sn^{2+}/Sn. 27

I.a Etude à [Red] = constante 28

I.b Etude à [Ox] = constante 29

I.c Détermination du potentiel normal. 30

II. Etude cinétique au voisinage de l'équilibre. 32

II.1 Etudes préliminaires. 32

II.1.a Détermination de l'amplitude du balayage de potentiel. 33

II.1.b Détermination de la vitesse du balayage de potentiel. 33

II.1.c Sens du balayage. 34

II.1.d Contrôle du fonctionnement de l'appareillage. 34

II.1.e Allure des courbes obtenues. 34

II.2 Etude à concentration d'amalgame constante. 35

II.3 Etude à concentration de solution constante 36

II.4 Détermination de l'influence de la diffusion 37

II.5 Résultats. 38

II.5.a Détermination des coefficients de transfert. 38

II.5.b Calcul de la constante de vitesse. 39

II.6 Conclusion. 41

CHAPITRE QUATRIEME

ETUDE DES ANOMALIES OBSERVEES 43

I. Détermination des potentiels de jonction. 45

I.1 Principe. 45

I.2 Calculs théoriques. 46

I.3 Résultats expérimentaux. 47

II. Rappel de quelques méthodes d'étude des complexes. Choix de l'électrolyte support. 47

III. Spectroscopie. 48

III.1 Spectroscopie U.V. 48

III.2 Spectroscopie I.R. 50

III.3 Conclusion 51

IV. Méthodes Electrochimiques 51

IV.1 Conductimètrie. 51

IV.1.1 Principe. 51

IV.1.2 Conductimètrie directe. 52

IV.1.2.a Appareillage - Solution. 52

IV.1.2.b Résultats. 53

IV.1.3 Conductimètrie différentielle. 53

IV.1.3.1° Principe. 54

IV.1.3.2° Montage expérimental 55

IV.1.3.3° Conditions opératoires 55

IV.1.3.4° Résultats expérimentaux. 56

IV.2 Electrophorèse sur support. 57

IV.2.1 Principe. 57

IV.2.2 Appareillage et techniques opératoires 57

IV.2.3 Résultats. 58

IV.2.4 Utilisation des traceurs radio-actifs. 59

a) Le traceur 59

b) Electrolyte support 59

c) Volume de la goutte 59

d) Conditions d'électrophorèse 60

e) Résultats 60

IV.3 Polarographie. 61

IV.3.1 Principe - Equation des courbes. 61

IV.3.2 Appareillage et techniques opératoires 65

IV.3.3 Résultats. 65

IV.3.4 Interprétation - Conclusion. 66

IV.4 Potentiométrie à courant nul 69

IV.4.1 Principe. 69

IV.4.2 Choix de l'électrode indicatrice. 69

IV.4.3 Appareillage. 70

IV.4.4 Essais préliminaires. 71

IV.4.4.1 Force ionique constante. 71

IV.4.4.2 Interprétation. 72

IV.4.4.3 Vérification de la loi de NERNST à différents pH. 75

IV.4.4.4 Conclusion 76

IV.4.5 Tracé des courbes $E = f(H_2SO_4)$ à force ionique et pH constants. H_2SO_4 est considéré comme diacide. 77

IV.4.5.1 Courbe n° 50 $E = f(H_2SO_4)$ 77

IV.4.5.2 Etude du comportement de H_2SO_4 78

IV.4.6 Courbes $E = f(H_2SO_4)$ à force ionique et pH constants. H_2SO_4 est considéré comme monoacide. 79

1°) Courbes 52 - 53 - 54 80

2°) Courbe n° 56_1 83

3°) Indentification du précipité. 84

4°) Courbes (57) 85

5) Vérification du comportement de l'électrode de verre lorsque H^+ = 6 ion - g / l. 86

6) Analyse des courbes. 87

CONCLUSION 93

BIBLIOGRAPHIE.

- BIBLIOGRAPHIE -

(1) VETTER K.J. Electrochemical Kinetics - Acad. Press - 1967 - N.Y. - London.

(2) GERISCHER H. Angewandte Chem., 68 (1956) p. 20.

(3) BATICLE A.M. Thèse de Doctorat es Sciences - Paris - Juin 1959.

(4) ROSSOTI F.J.C. - ROSSOTI H. The determination of stability constants - MAC GRAW - HILL.

(5) PASCAL Nouveau Traité de Chimie Minérale - Tome XX - 2ème fascicule - MASSON - Paris.

(6) GORDON G. - BRUBAKER C. Jour. Amer. Chem. Soc. - 1959 Vol 82 - p. 4448.

(7) MIYAMOTO S. Bull. Chem. Soc. - Japan (7.5.6. 1932) MIYAMOTO S. C.A. , 26 , 2916 , 1932.

(8) MARIGNAC Ann. Mines , 5 , 1857 , p.22

(9) MARIGNAC Treatise on inorganic and theorical chemistry Vol. VII - p. 478.

(10) C.A. DISCHER Jour. Electrochem. Soc. - 1954, Vol.101 - n° 6 (june) - 336-337.

(11) C.A. DISCHER Jour. Electrochem. Soc. 1953, Vol. 1 - n° 1 (january), 45-51.

(12) C.A. DISCHER Jour. Electrochem. Soc. 1953, Vol 100 - p. 480 .

(13) C.A. DISCHER Jour. Electrochem. Soc. 1955, Vol. 102 - (nov.), 617.

(14) GORDON G. - BRUBAKER C. Jour. Amer. Chem. Soc. 1959 Vol 82 - p. 4448.

(15) [illegible] Amer. Chem. Soc. - 1959 , [illegible] , 3342.

(16) VANDERZEE - RHODES Journ. Amer. Chem. Soc. 1952 - 74 , 3552 et 4806.

(17) FEITKNECHT W. - SCHINDLER P. Pure applied Chem. 1963 6 , 130.

(18) LATIMER W. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. S[d] Edition 19[illegible] [illegible] Englewood - Cliffs - N.J.

(19) CHARLOT, BADOZ-LAMBLING, TREMILLON Les réactions électrochimiques - MASSON - Paris.

(20) LINGANE J.J. Electroanalytical chemistry - S[nd] Editio Interscience publishing - N.Y.

(21) COV[illegible] ochemical Data - Elsevier Publishing Co[illegible]

(22) PARSONS Handbook of électrochemical constants Butterworths scientifics publications LONDON 1959.

(23) ROSSOTI F.J.C.- ROSSOTI H. The determination of stability constants - MAC GRAW - HILL.

(24) SOUCHAY P. Polyanions - Polycations - MASSON - Paris.

(26) AUDUBERT - DE MENDE : Les principes de l'électrophorèse Paris - P.U.F.

(27) CLANET F. - CLARENCE J. - VERRY M. Electrophorèse sur papier d'acétate de cellulose dans des électrolytes forts et concentrés. - Publications internes du C.E.A. France.

(28) QUINTIN M. Cours d'électrochimie (fasc. 1) de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

(29) NOYES A.A. - FALK K.G. J. A. Chem. Soc.(1912) 34,454
KOHLRANSCH F. Z Phys. Chem. (1908) 64, 129.

(30) LAMER V.K. - PARKS G. J. A. Chem. Soc.(1931),53, 2040.
DAVIES C.V. - J. A. Chem. Soc. (1938), 2093.

(31) LEDEN I. Z Phys. Chem. (1941) A. 188 , 160.
LEDEN I. Diss. , Lund , (1943) p. 74.

(32) LEDEN I. Z Phys. Chem. - A 188 - 160 (1941)

(33) VANDERZEE C. J. Amer. Chem. Soc; - 74, 4806, (1952).

(34) VANDERZEE C. - RHODES D. J. Amer. Chem. Soc. - 74, 3552, (1952).

(35) CHARLOT Analyse qualitative - MASSON - Paris -

(36) KHALAFALLA S.E. - SHAMS - EL DIN A.M. - KOTB H. - Egypt - J. Chem. (1959), 2, n° 1, 1 - 11.

(37) CARLE C.R. Acad. Sc. - Tome 268 Série C - n° 9.
Thèse de Doctorat de spécialité présentée à la Faculté des Sciences de Grenoble (1969)

(38) KOSTYUKOVA G.G. - KAZAKOV V.A. - VAGRAMYAN A.T. - Electrokhimija, SSSR n° Spécial - 117 , 24 (1971)

(39) KOSTYUKOVA G.G. - KAZAKOV V.A. - VAGRAMYAN A.T. - [illegible] Electroosazhdeniyu - Rastvor [illegible] Metal - [illegible]

(40) KOVALENKO P.M. - DANILOV [illegible].A. - CYGANKOV P.M. - Izvest µysshuchebn Zaved Khim, Khim Technol SSSR 14 (9) , 1344 (6) , (1971).

(41) JEANNE A. Thèse de Doctorat de 3ème Cycle présentée à la Faculté des Sciences de Reims le 18 Sept. 1971.

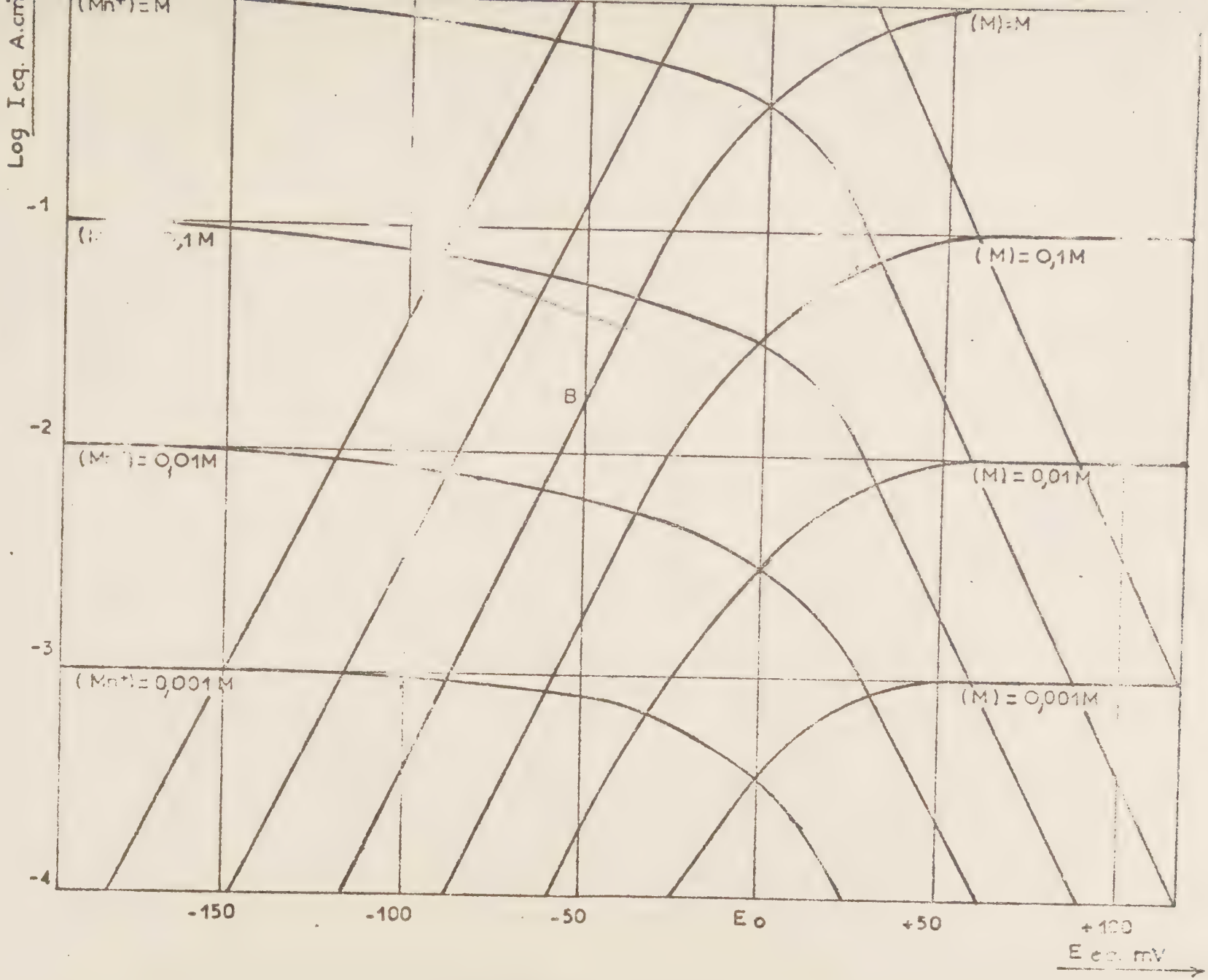

Log I eq. A.cm⁻²
-1
-2
-3
-4
(Mn⁺) = M
(M) = M
(M) = 0,1M
(M) = 0,01M
(M) = 0,001M
B
-150
-100
-50
Eo
+50
+100
E en mV

FIG I

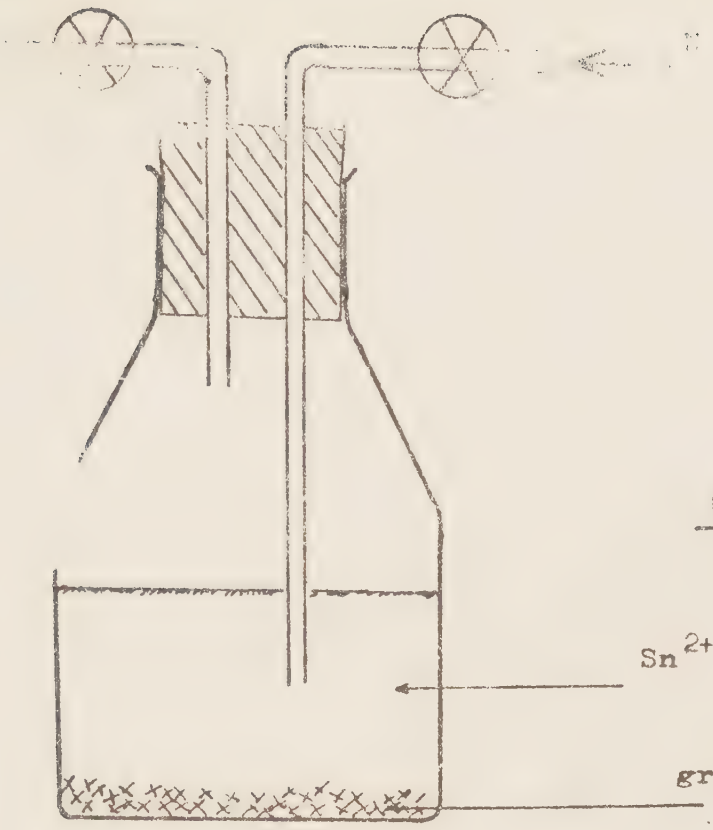


FIG : 2

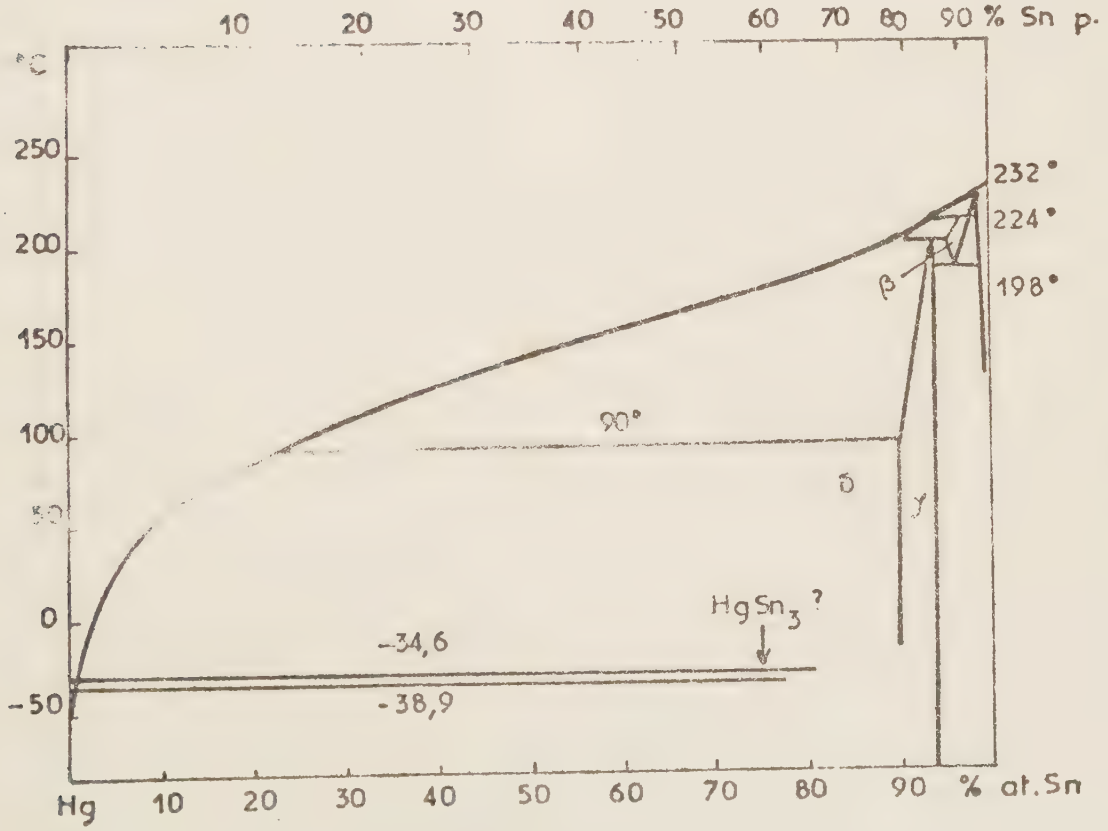


FIG: 3

DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME Sn-Hg

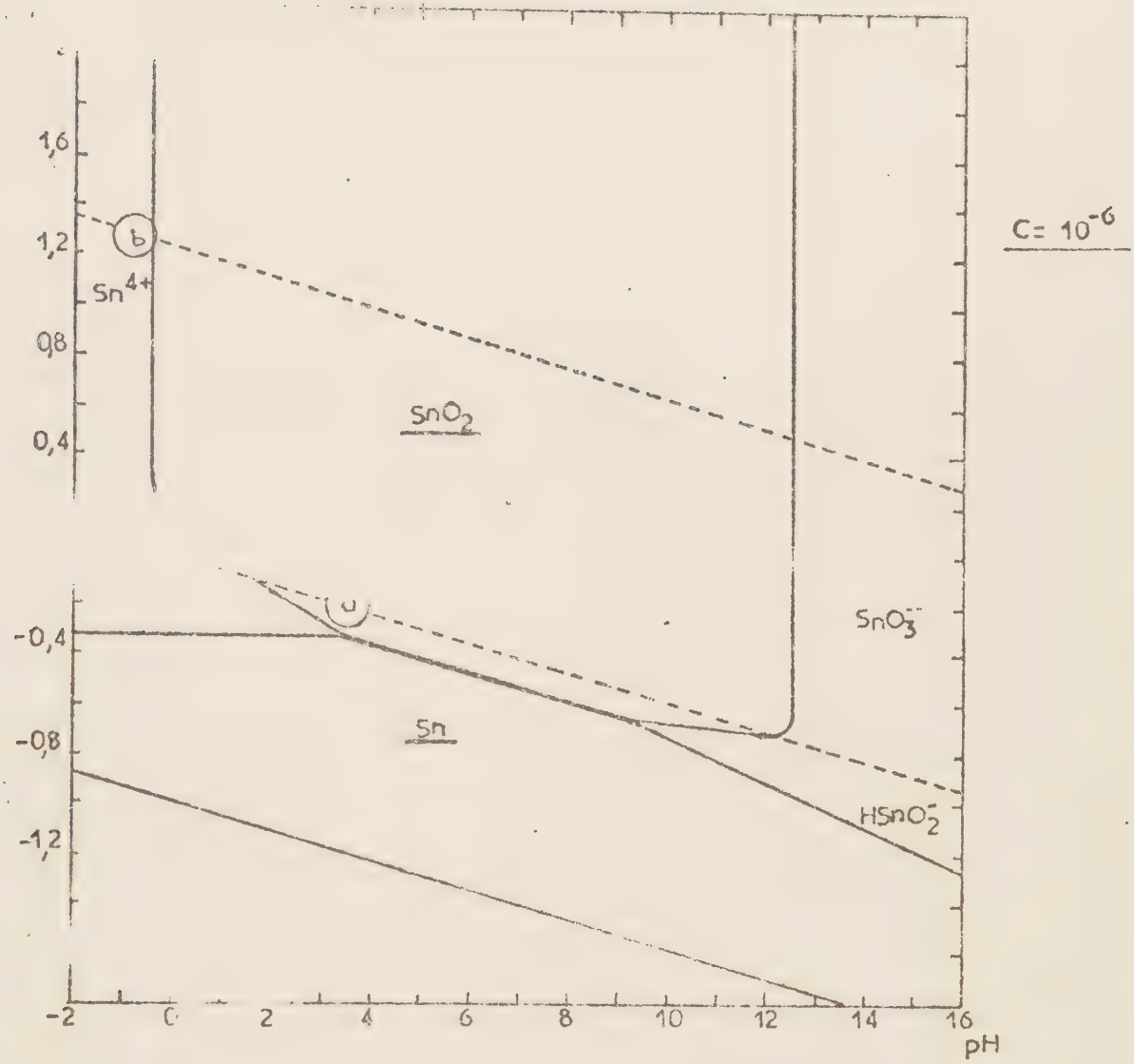


DIAGRAMME D[illegible] POTENTIELS-PRESSION-pH

du système étain-eau, à 25°C

FIG : 4

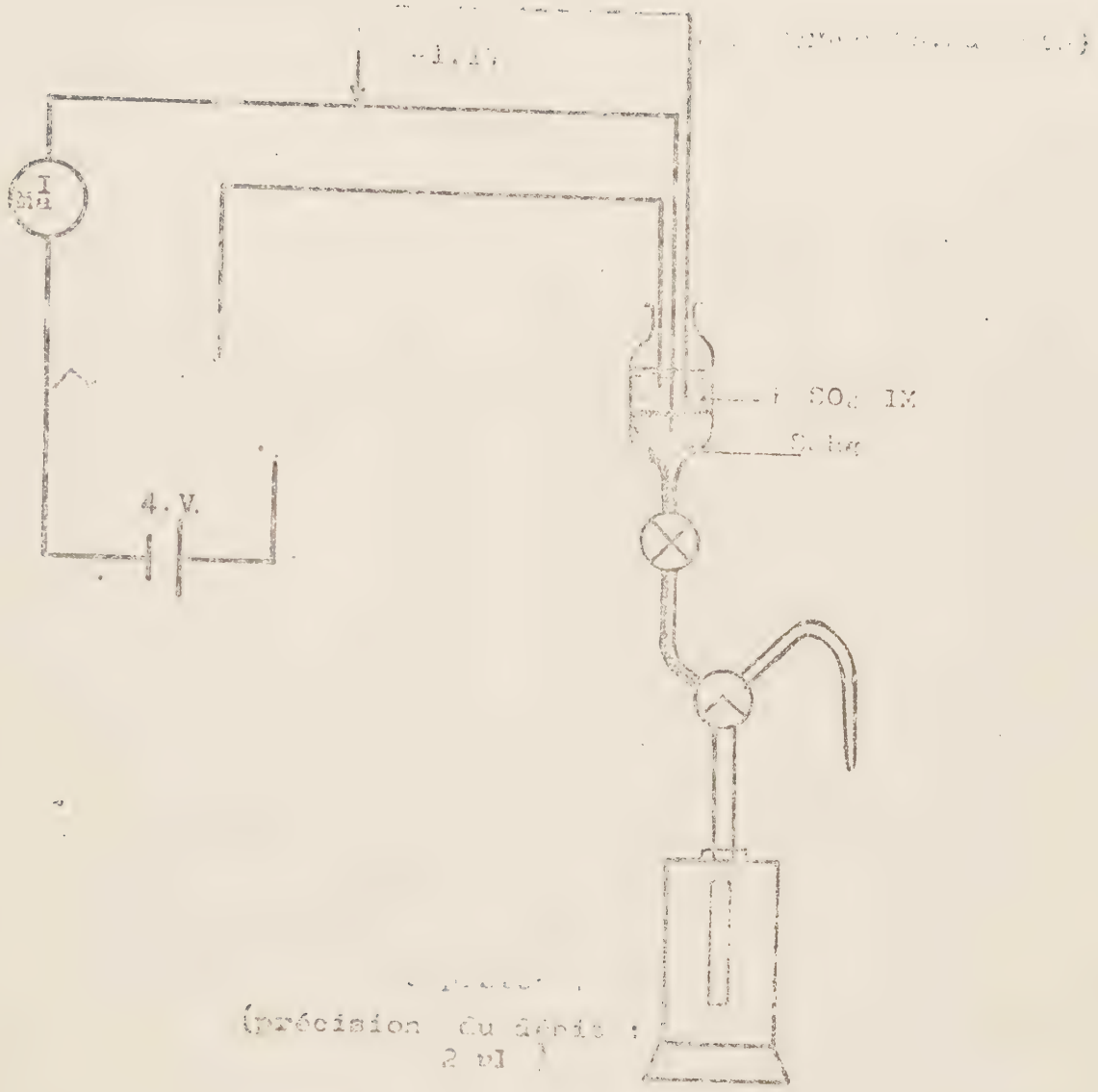
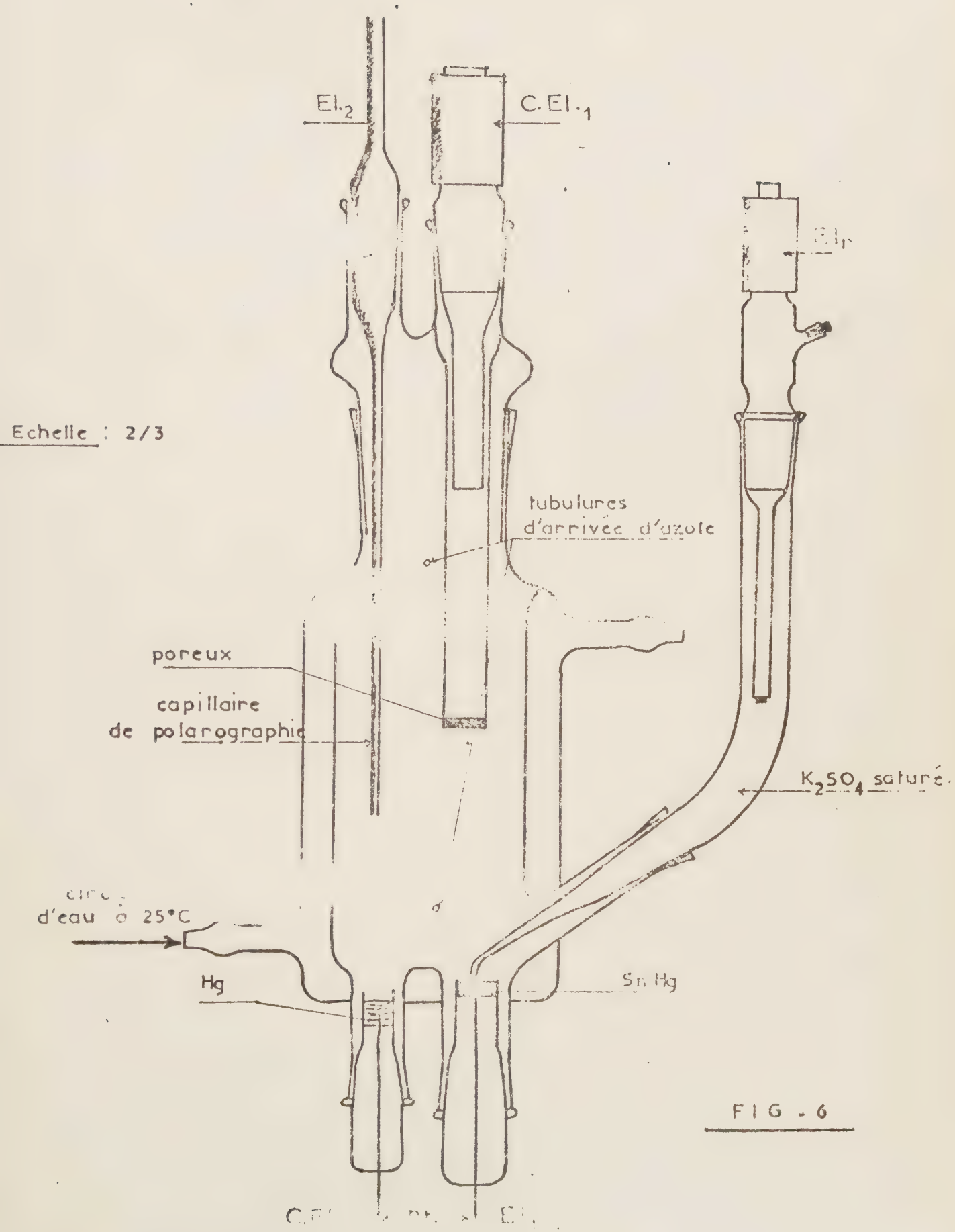


FIG : 5

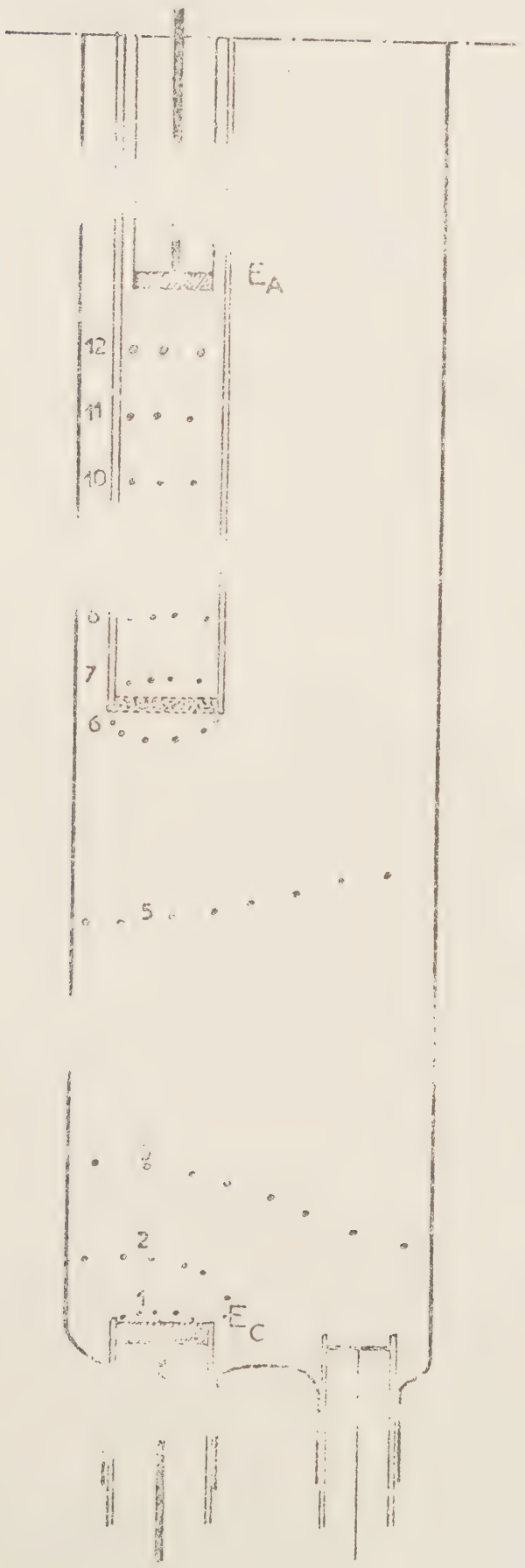


Echelle : 2/3

FIG - 6

REPARTITION DES POTENTIELS

DANS LA CELLULE DE MESURE

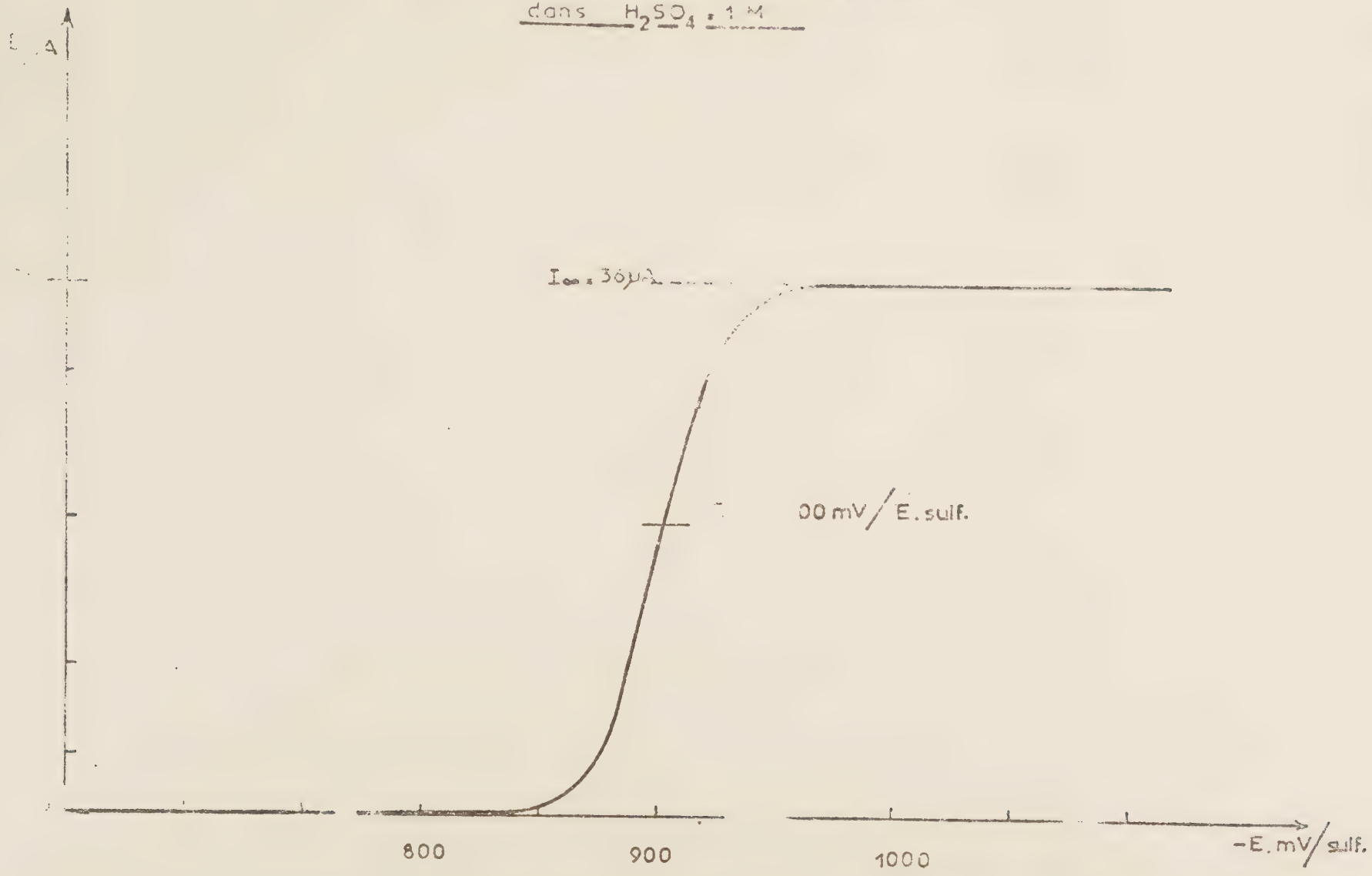


$E_A - E_0$	= 5V = E
$E_A - E_1$	= 4,95V
$E_A - E_2$	= 4,6 V
$E_A - E_3$	= 4,5 V
$E_A - E_4$	= 4,25V
$E_A - E_5$	= 4,0 V
$E_A - E_6$	= 3,5 V
$E_A - E_7$	= 3,0 V
$E_A - E_8$	= 2,5 V
$E_A - E_9$	= 2,0 V
$E_A - E_{10}$	= 1,5 V
$E_A - E_{11}$	= 1,0 V
$E_A - E_{12}$	= 0,5 V

FIG. 7

POLAROGRAMME DE $Sn^{2+} = 5,8.10^{-3}$

dans H_2SO_4 : 1 M



F G 8

COURBE D'ETALONNAGE DE POLAROGRAPHIE DE Sn^{2+}

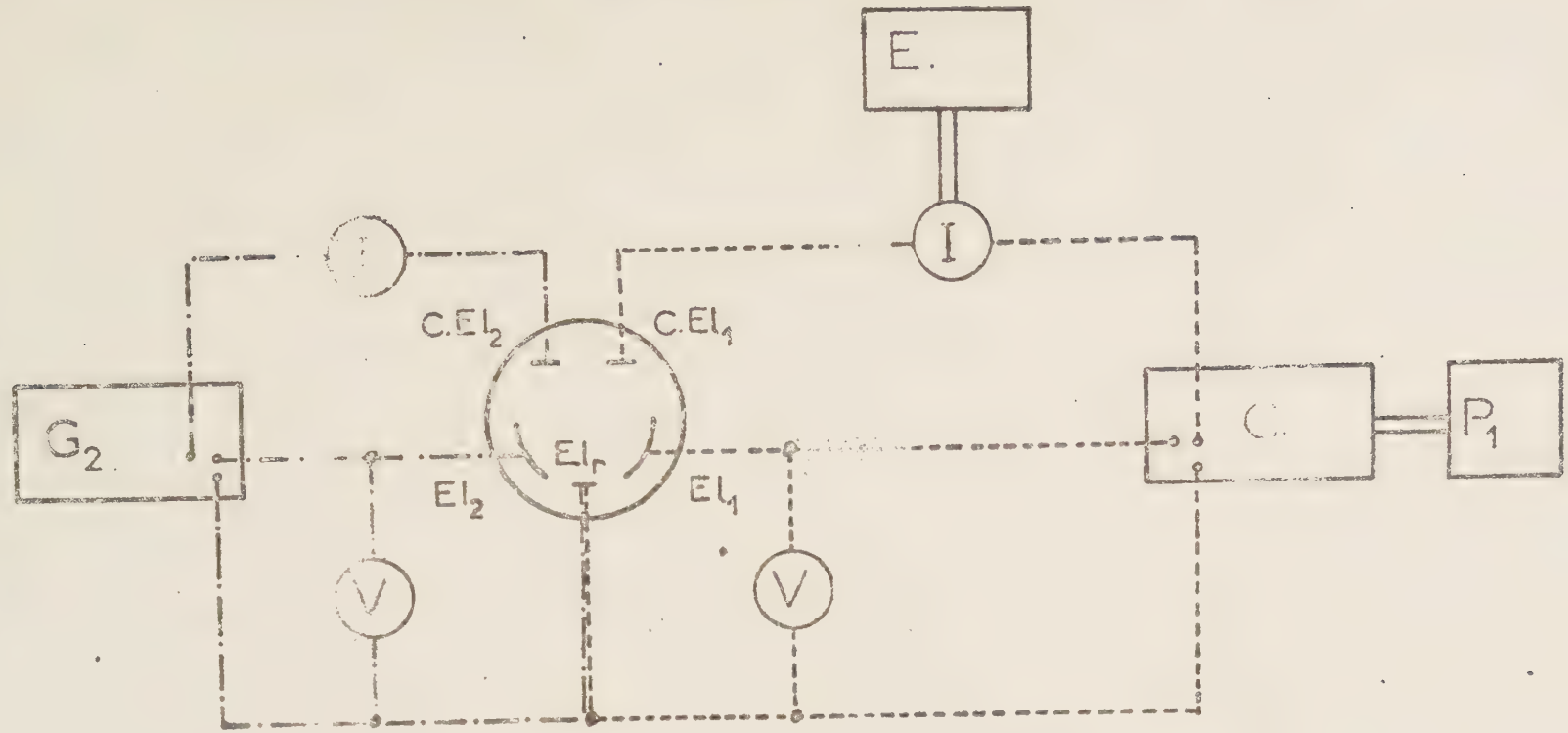


FIG 10

G_1 = PR2X - Potentiostat Tacussel.

P_1 = pilote servovit

G_2 = PRT. 20-2 - Potentiostat Tacussel

V = millivoltmètres $10^{13}\ \Omega$

E = Enregistreur galvanométrique SEFRAM.

El_r = Electrode de référence.

C.El et El = contre électrodes et électrodes respectives.

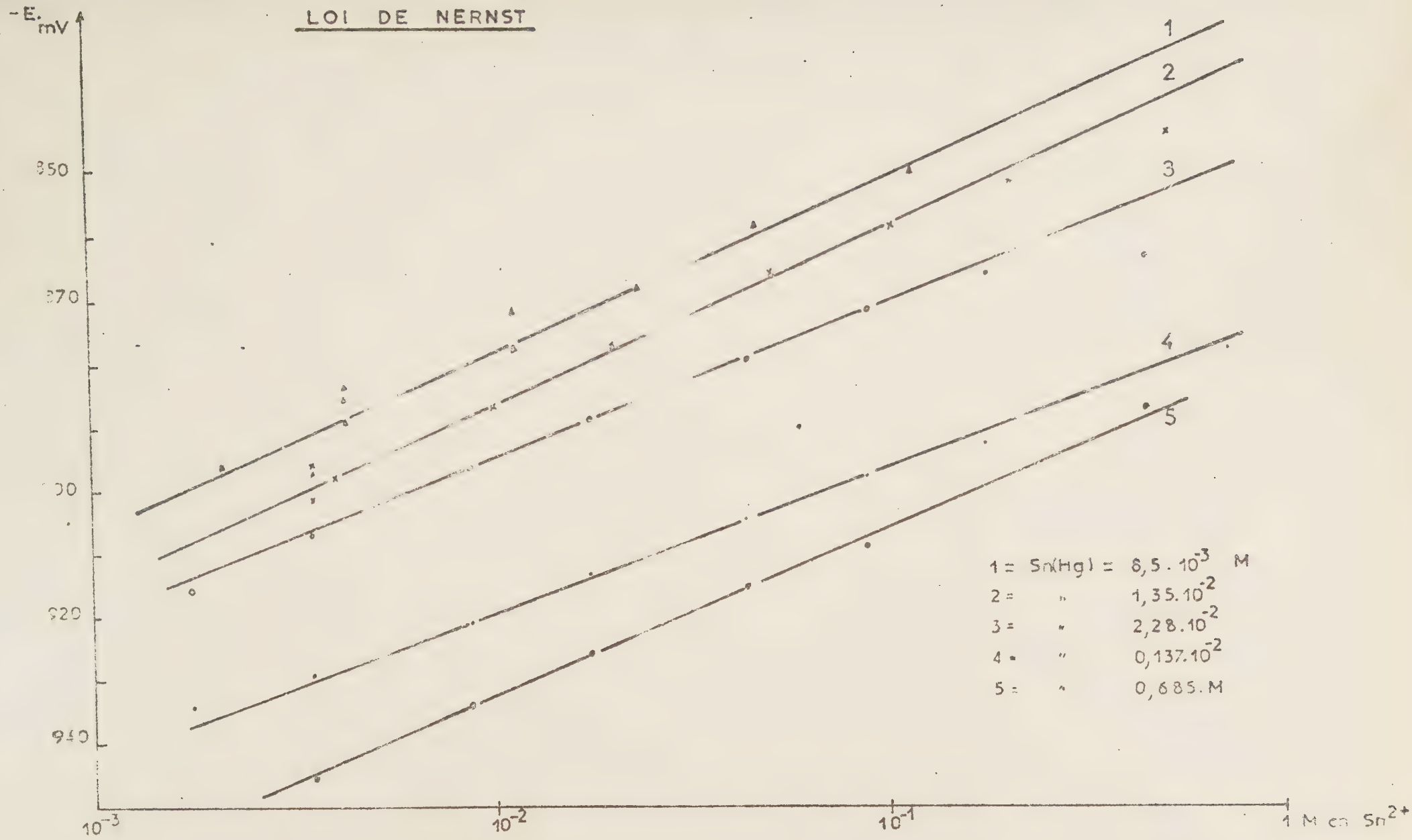

LOI DE NERNST
-E. mV
850
870
900
920
940
1
2
3
4
5
1 = Sn(Hg) = 8,5 . 10-3 M
2 = " 1,35.10-2
3 = " 2,28.10-2
4 = " 0,137.10-2
5 = " 0,685.M
10-3
10-2
10-1
1 M en Sn2+

FIG 11

VERIFICATION DE LA LOI DE NERNST

Sn^{2+} = cte. et Sn (Hg) variable.

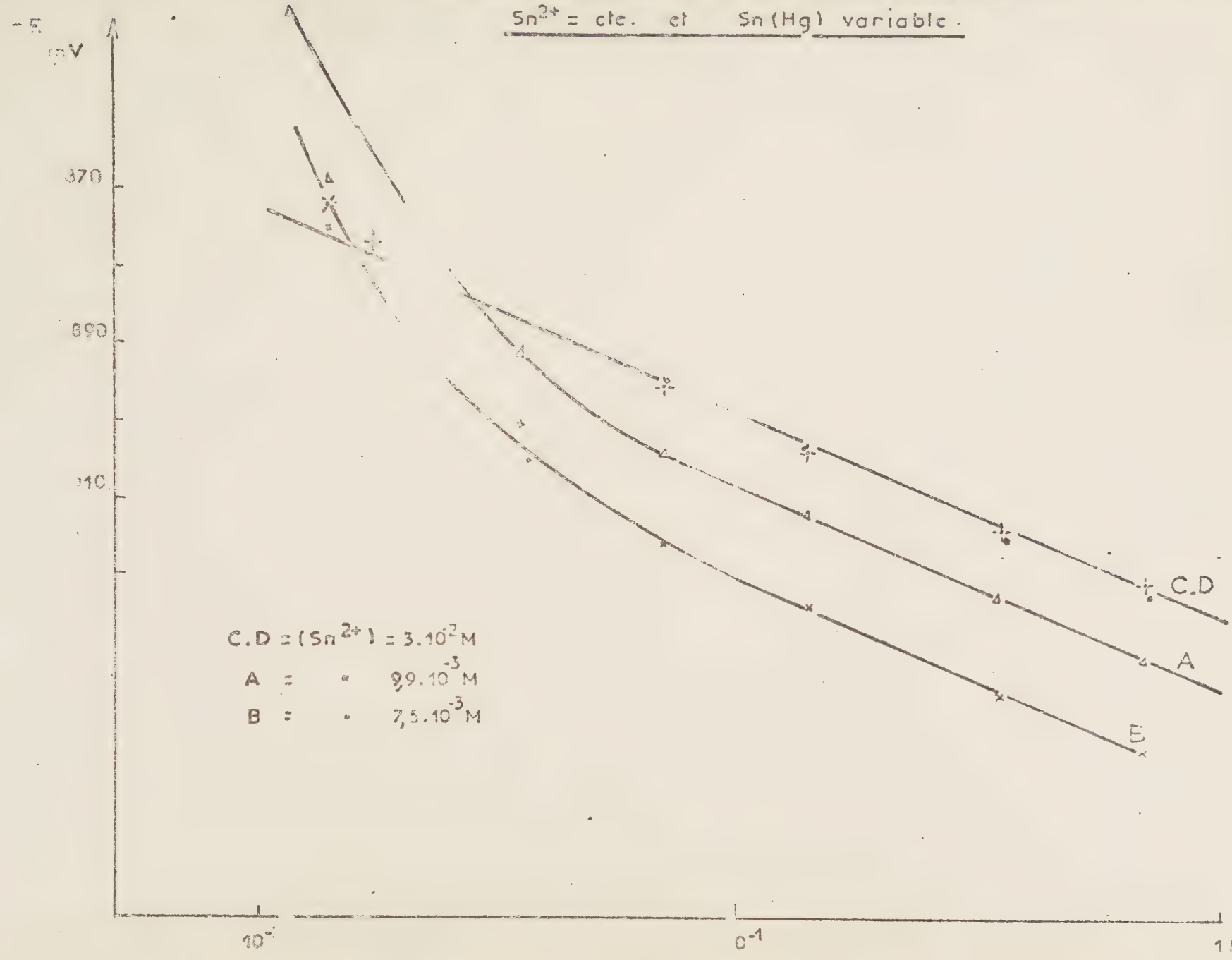
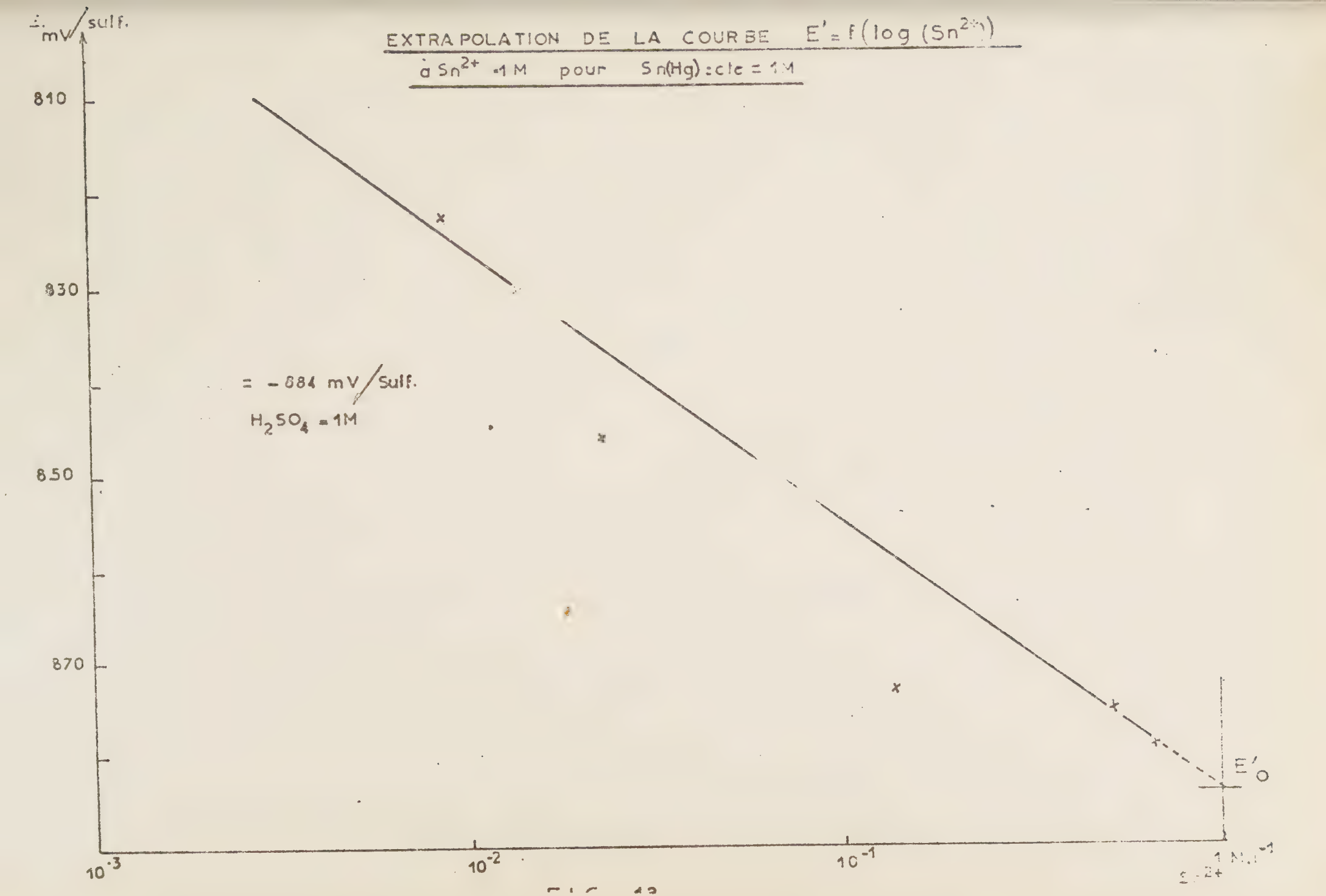


FIG 2


EXTRAPOLATION DE LA COURBE E' = f(log (Sn2+))
à Sn2+ = 1 M pour Sn(Hg) : cle = 1 M
mV / sulf.
810
830
850
870
= - 884 mV / Sulf.
H2SO4 = 1M
E'o
10-3
10-2
10-1
1 N.l-1

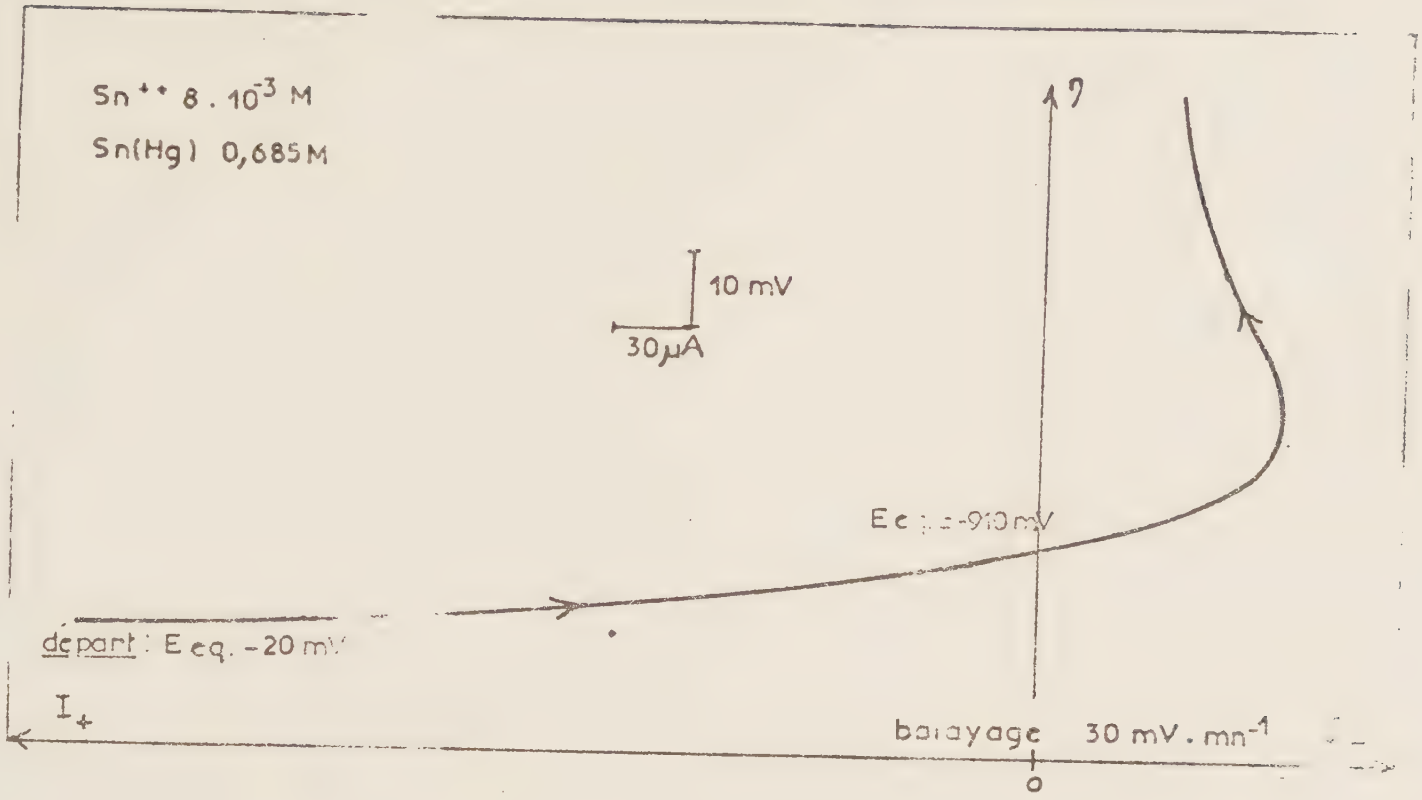

Sn++ 8 . 10-3 M
Sn(Hg) 0,685 M
10 mV
30 µA
Ec : -910 mV
départ : E eq. -20 mV
I+
balayage 30 mV . mn-1
0

FIG . 14

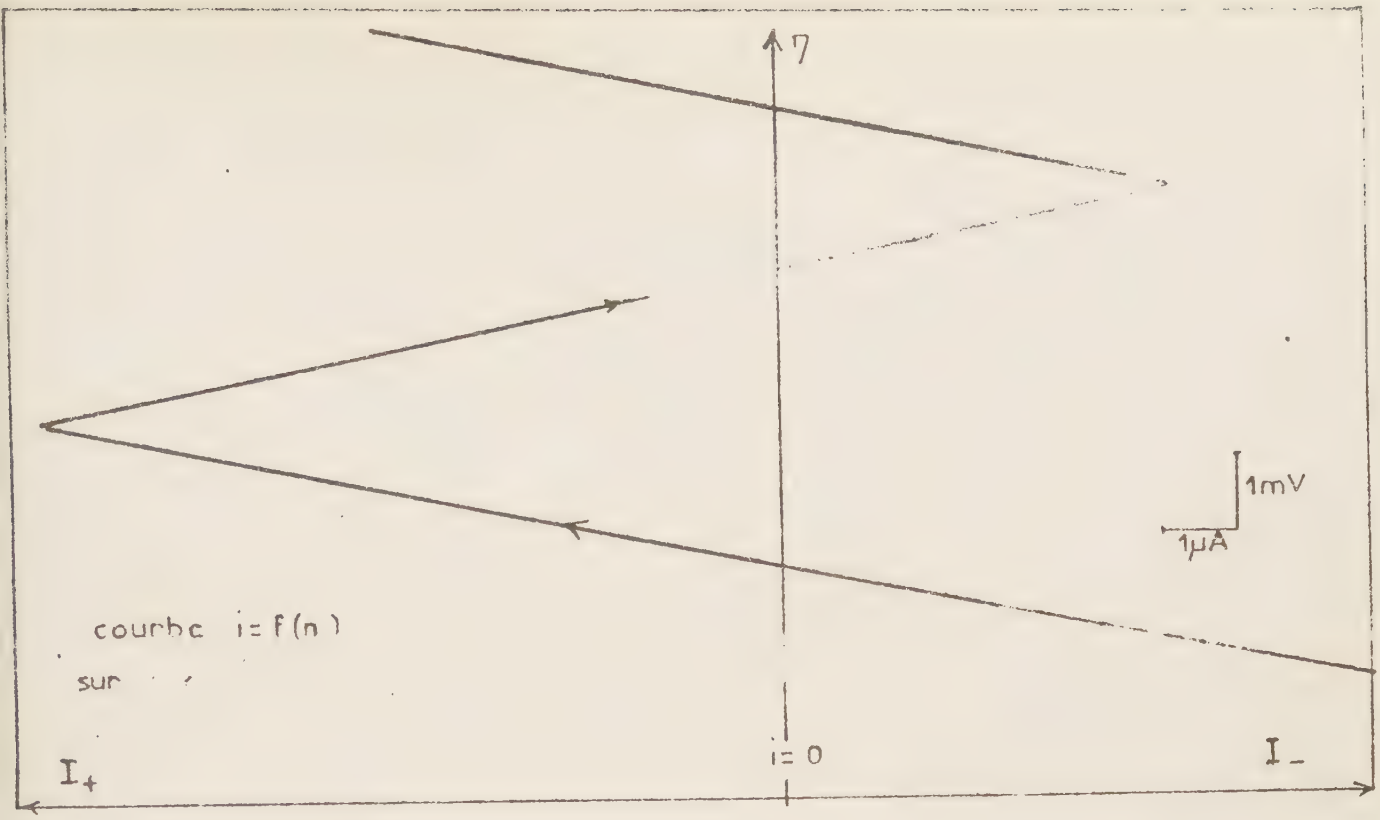


FIG :- 15

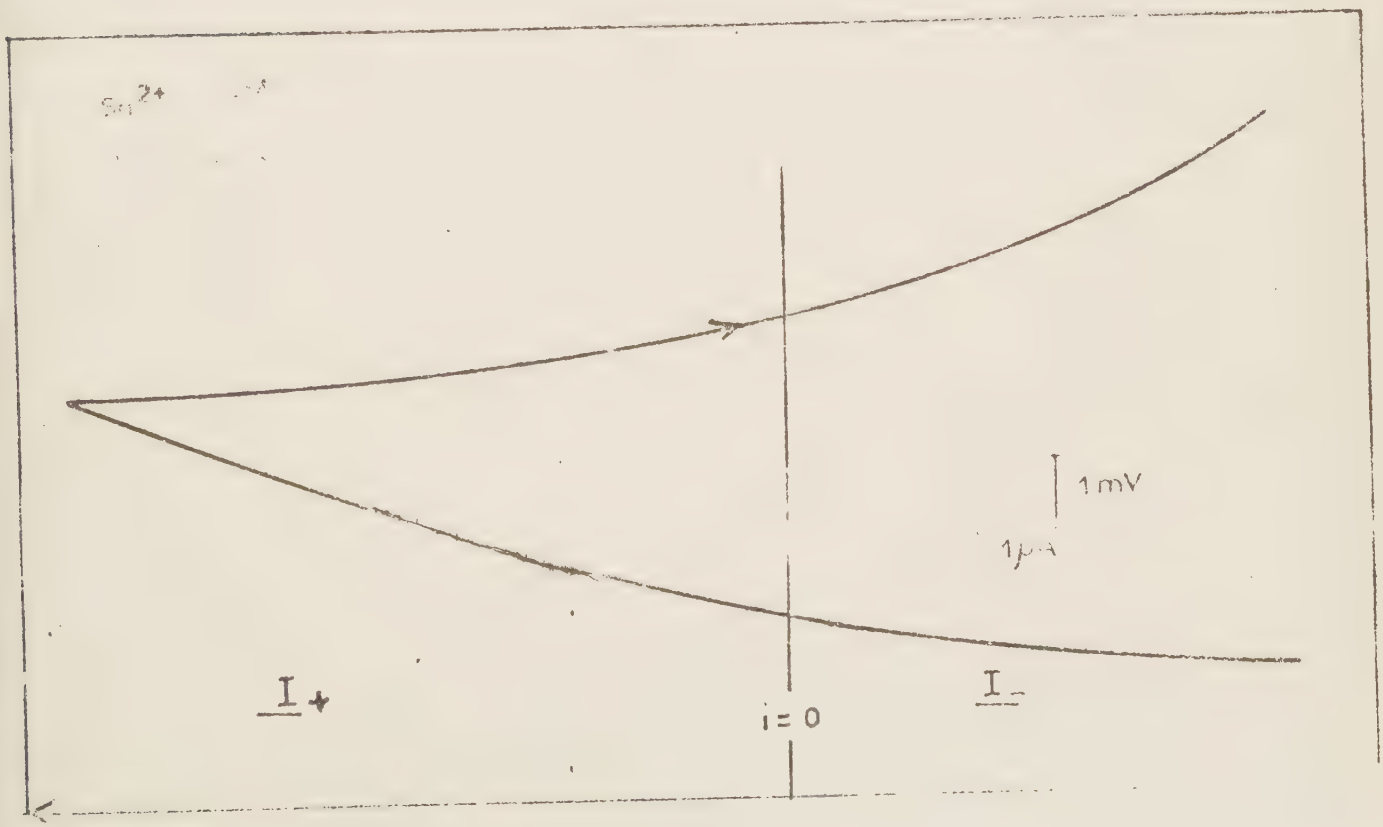


FIG = 16

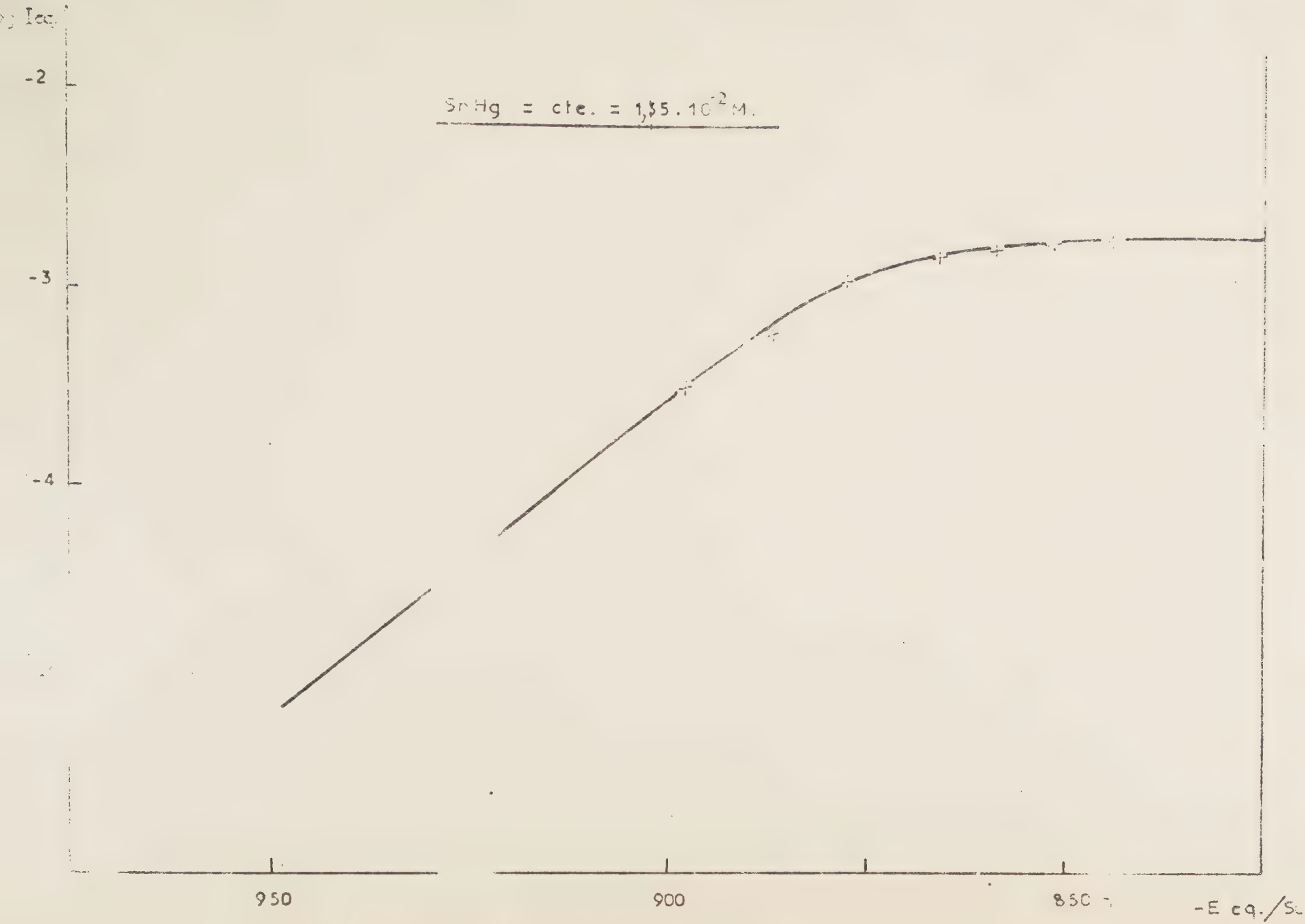


FIG 17

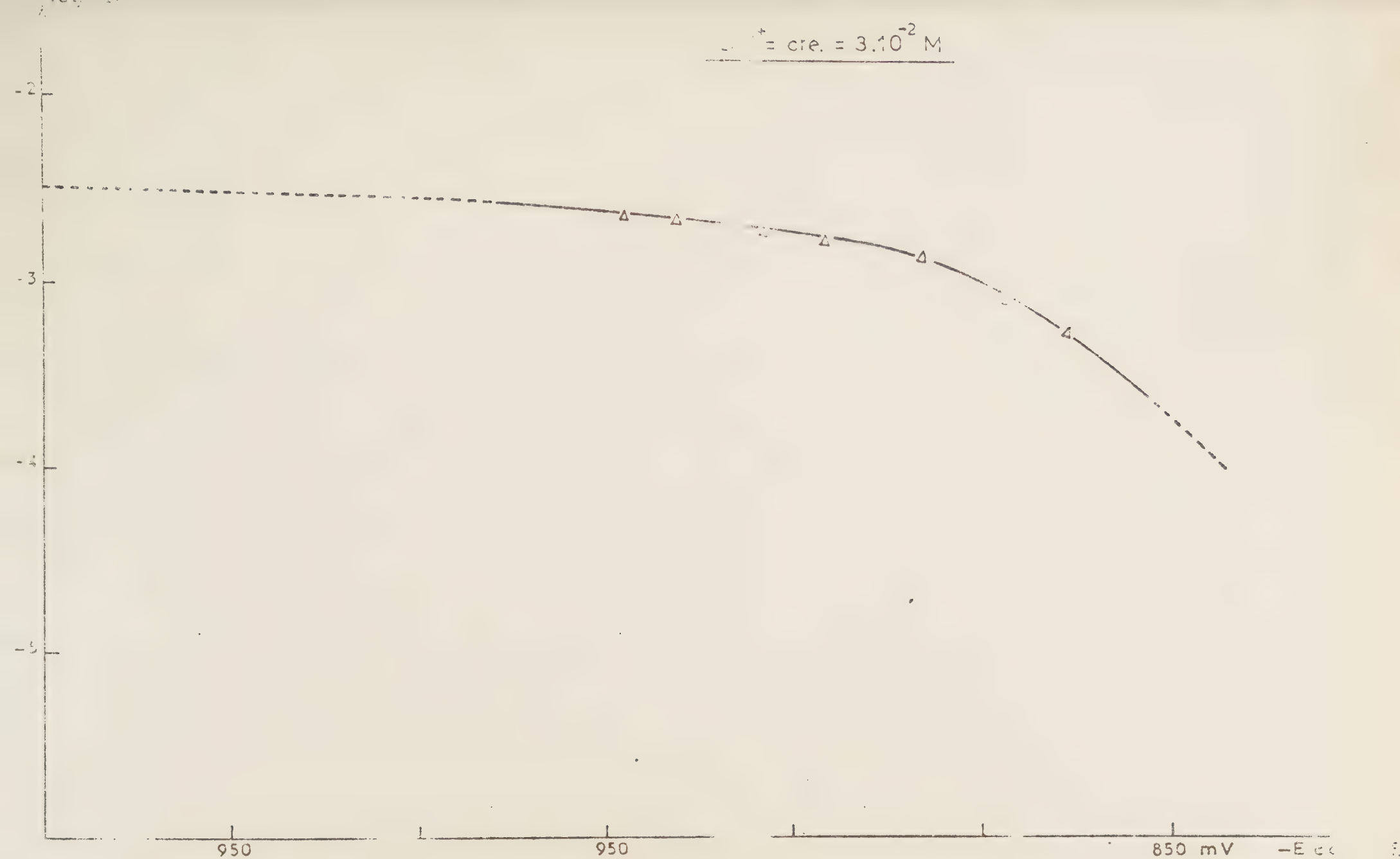


FIG 13

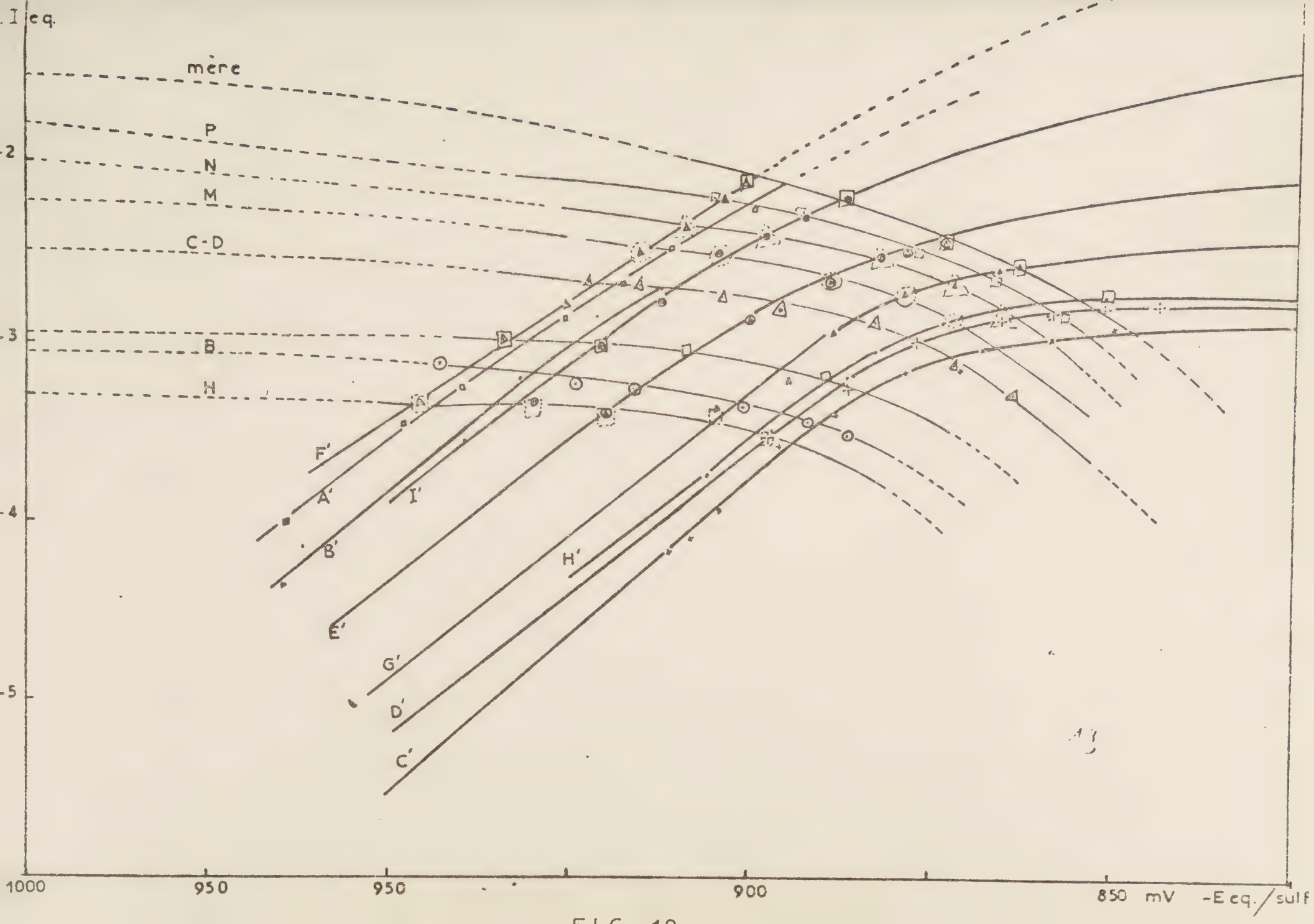

I eq.
mère
P
N
M
C-D
B
H
F'
A'
I'
B'
H'
E'
G'
D'
C'
-2
-3
-4
-5
1000
950
950
900
850 mV -E eq./sulf

Fig. 10

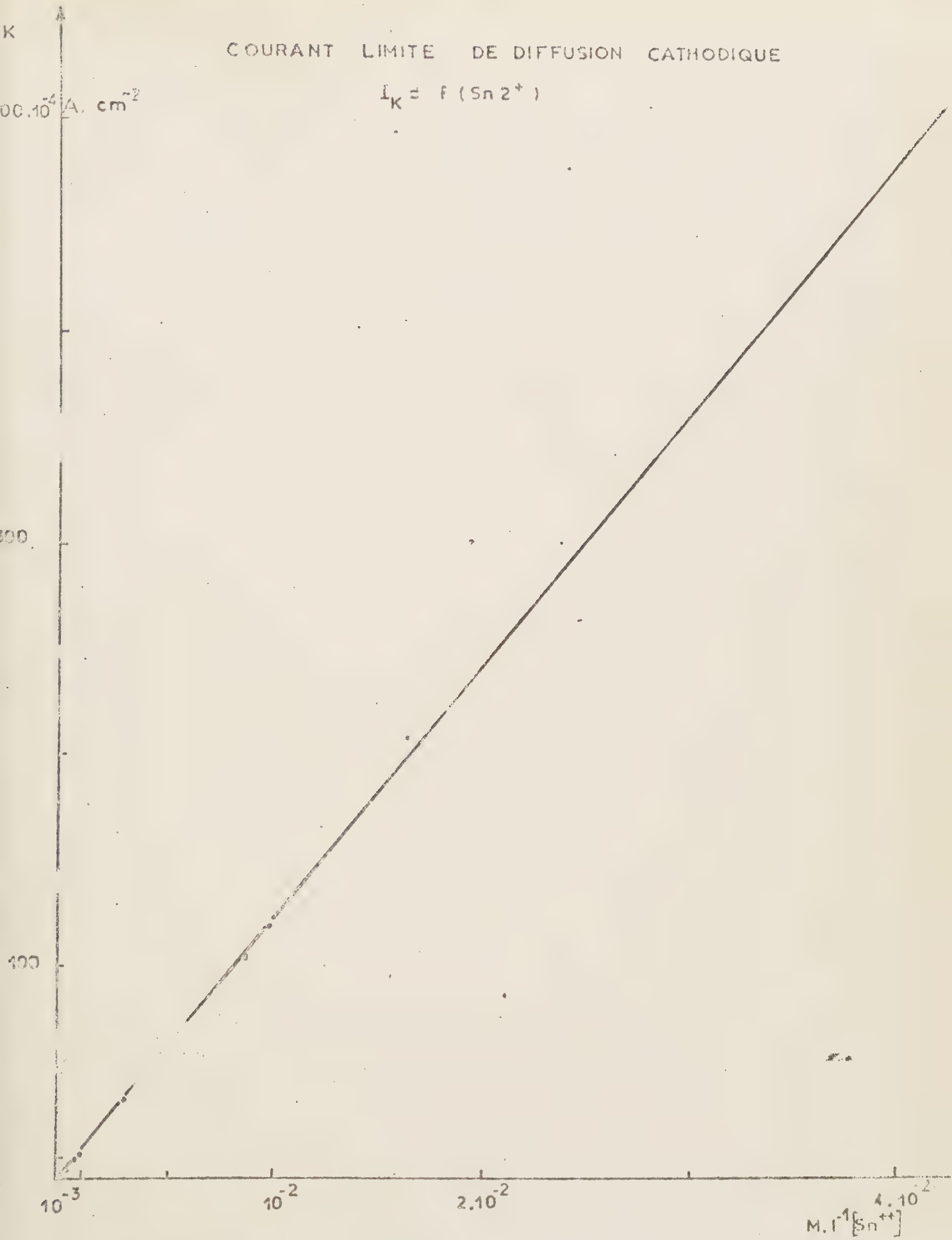

K
A
COURANT LIMITE DE DIFFUSION CATHODIQUE
$I_K = f(Sn^{2+})$
00.10⁻⁶ A. cm⁻²
300
100
10⁻³
10⁻²
2.10⁻²
4.10⁻²
M.l⁻¹[Sn⁺⁺]

Fig. 20

COURANT LIMITE DE DIFFUTION ANODIQUE

$I_A = f.(Sn(Hg))$

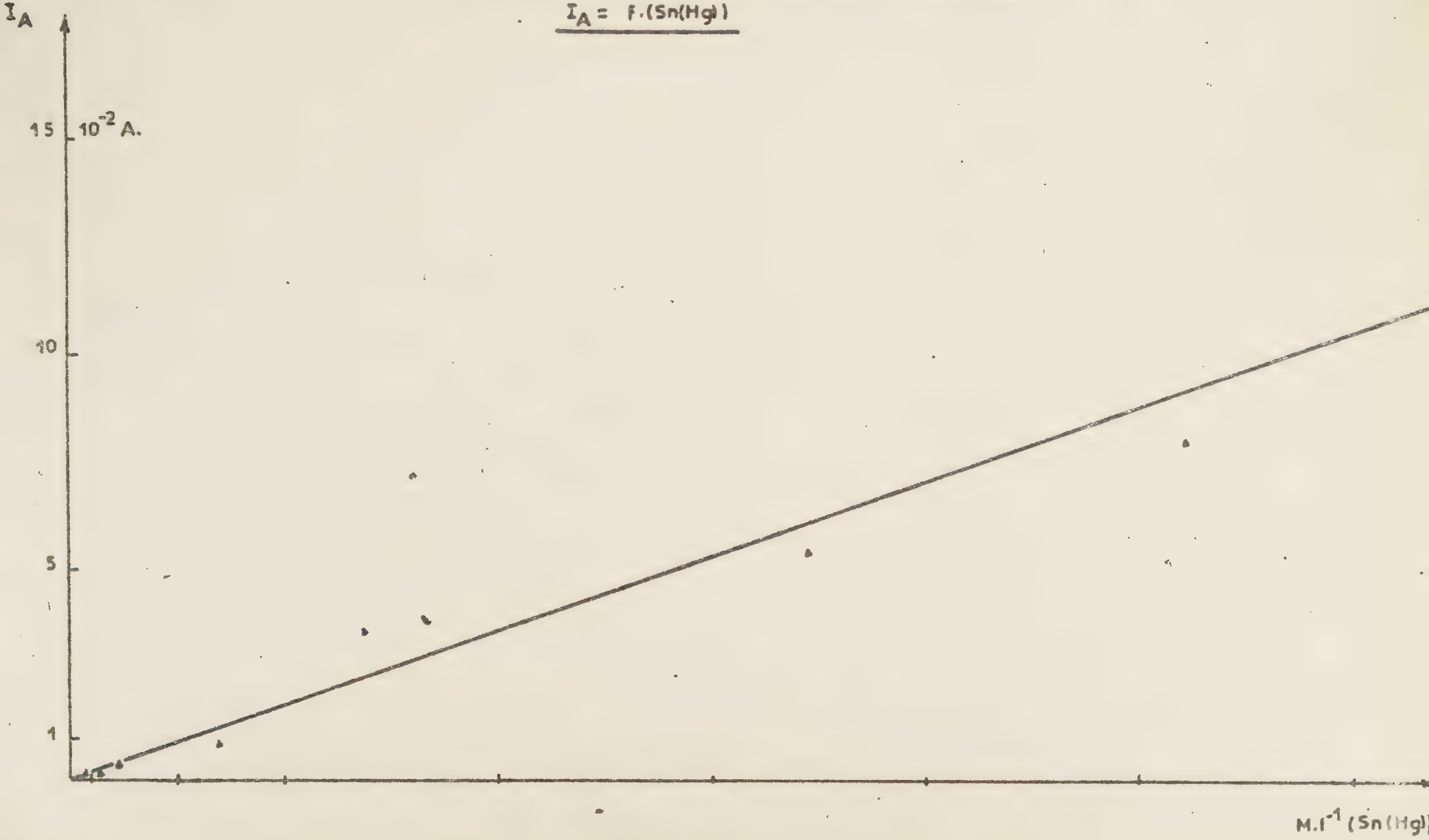
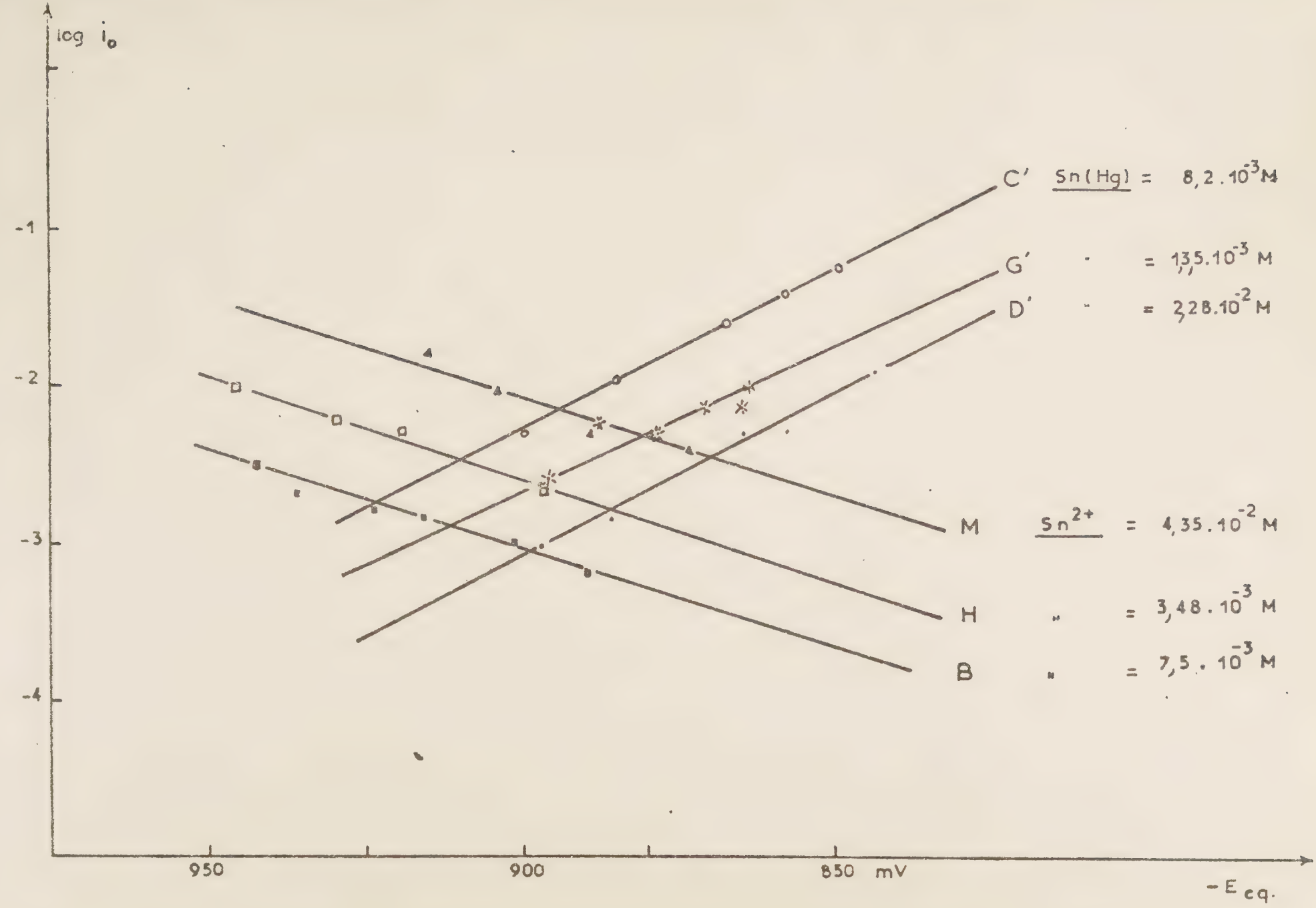


FIG 21


log i_o
-1
-2
-3
-4
950
900
850 mV
$-E_{eq.}$
C' Sn(Hg) = $8,2.10^{-3}$M
G' " = $1,35.10^{-3}$ M
D' " = $2,28.10^{-2}$ M
M Sn^{2+} = $4,35.10^{-2}$ M
H " = $3,48.10^{-3}$ M
B " = $7,5.10^{-3}$ M

$\log I_o = f.(C)$ pour E eq. $= E'_o$

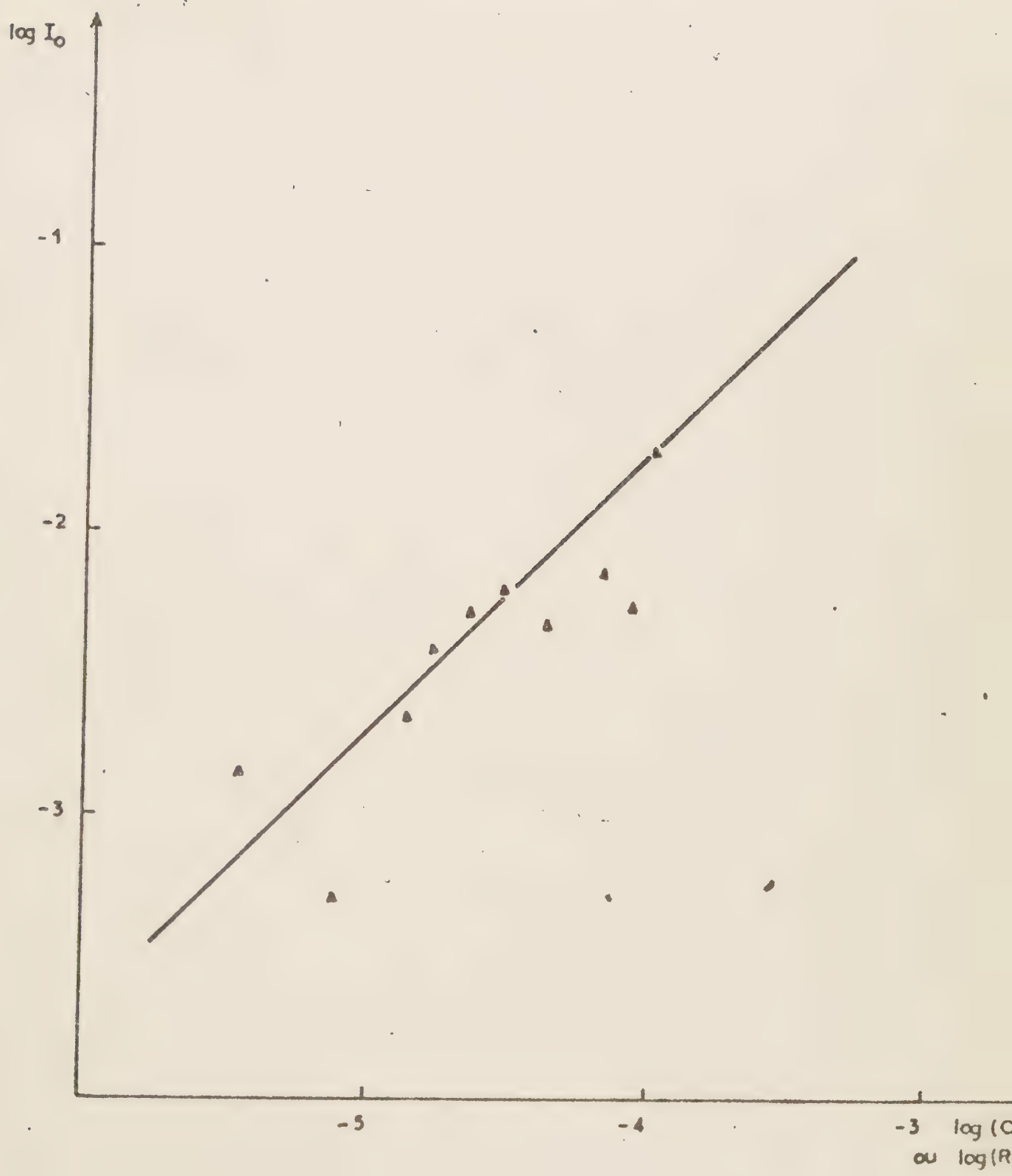


FIG 23

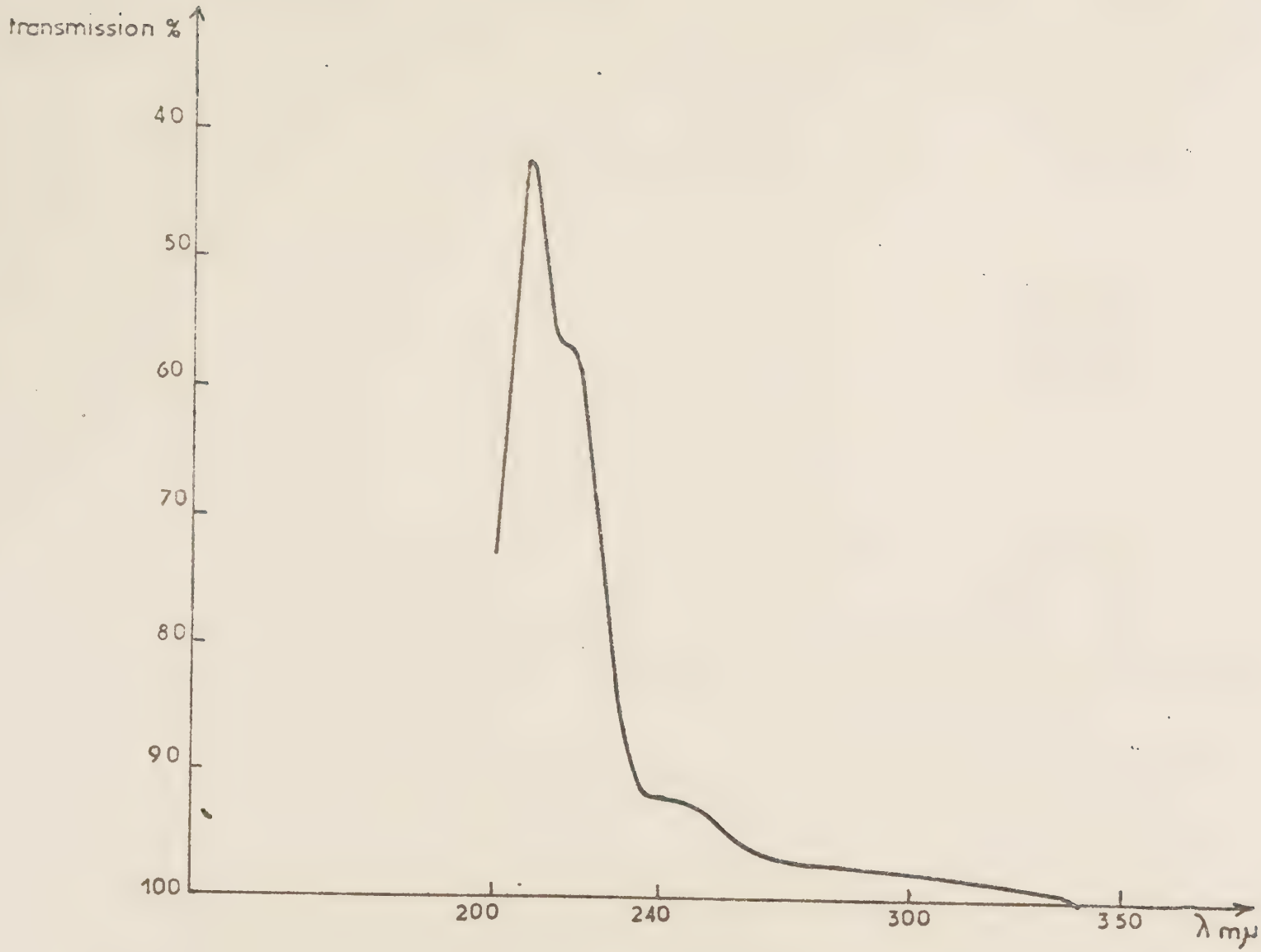


FIG 24

ABSORPTION A 240 mμ

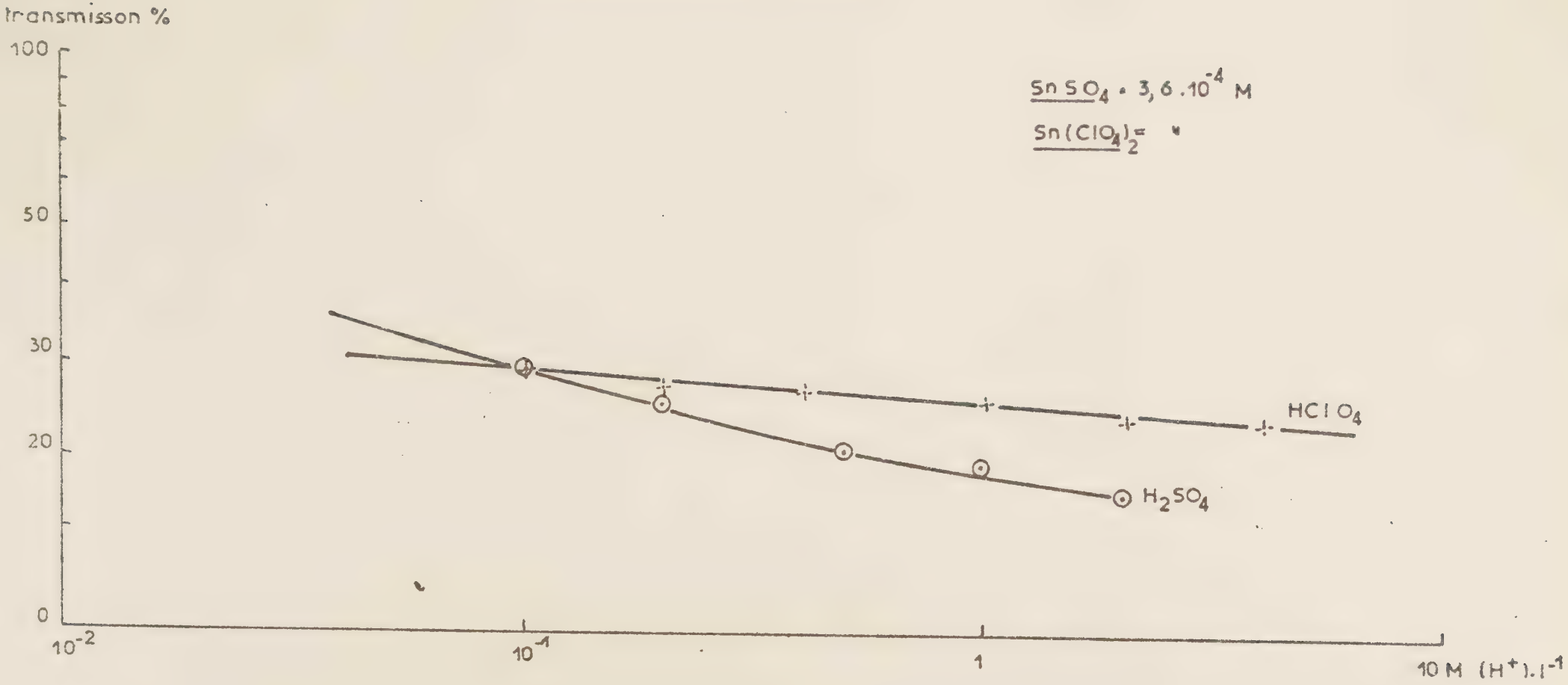


FIG 25

ABSORPTION A 240 mμ

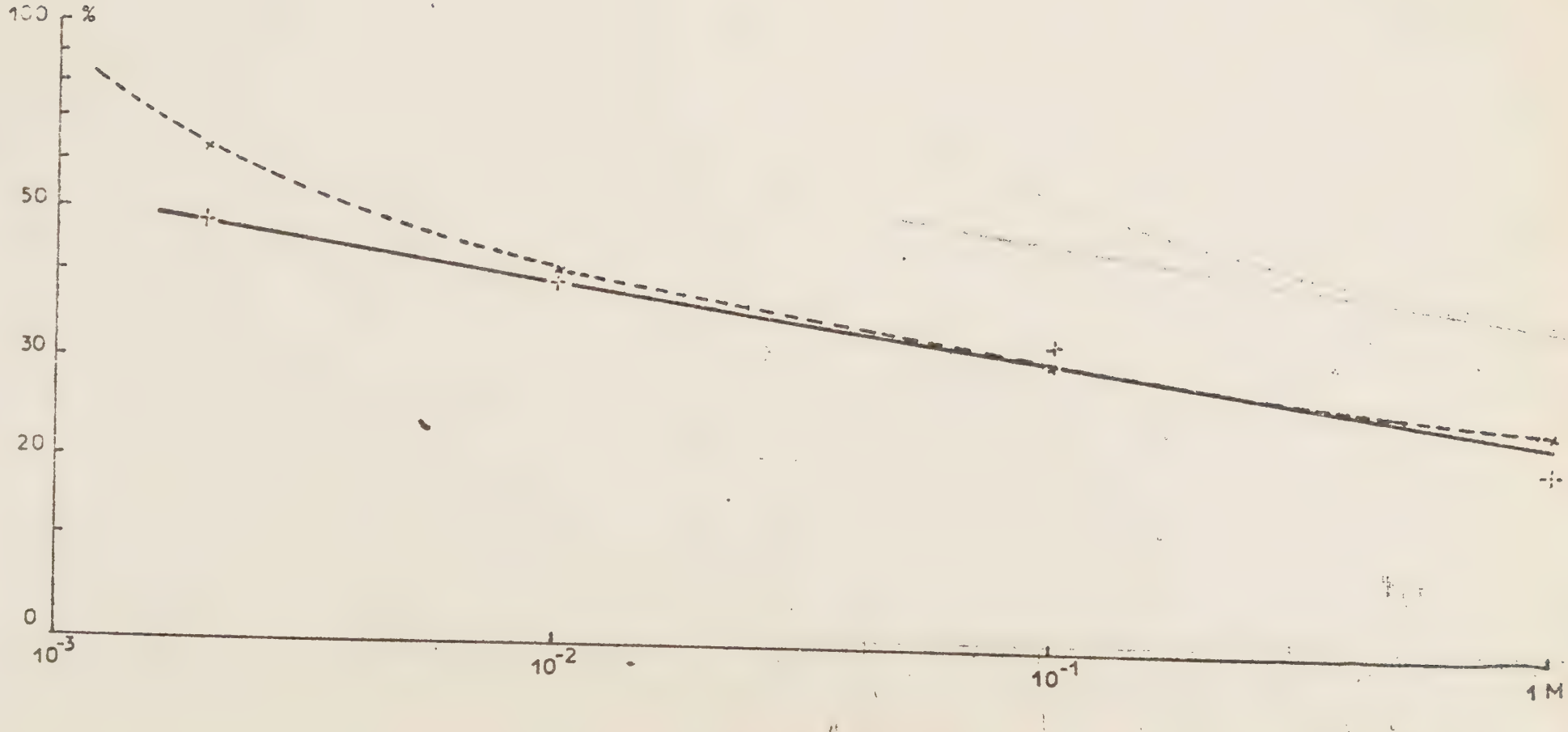
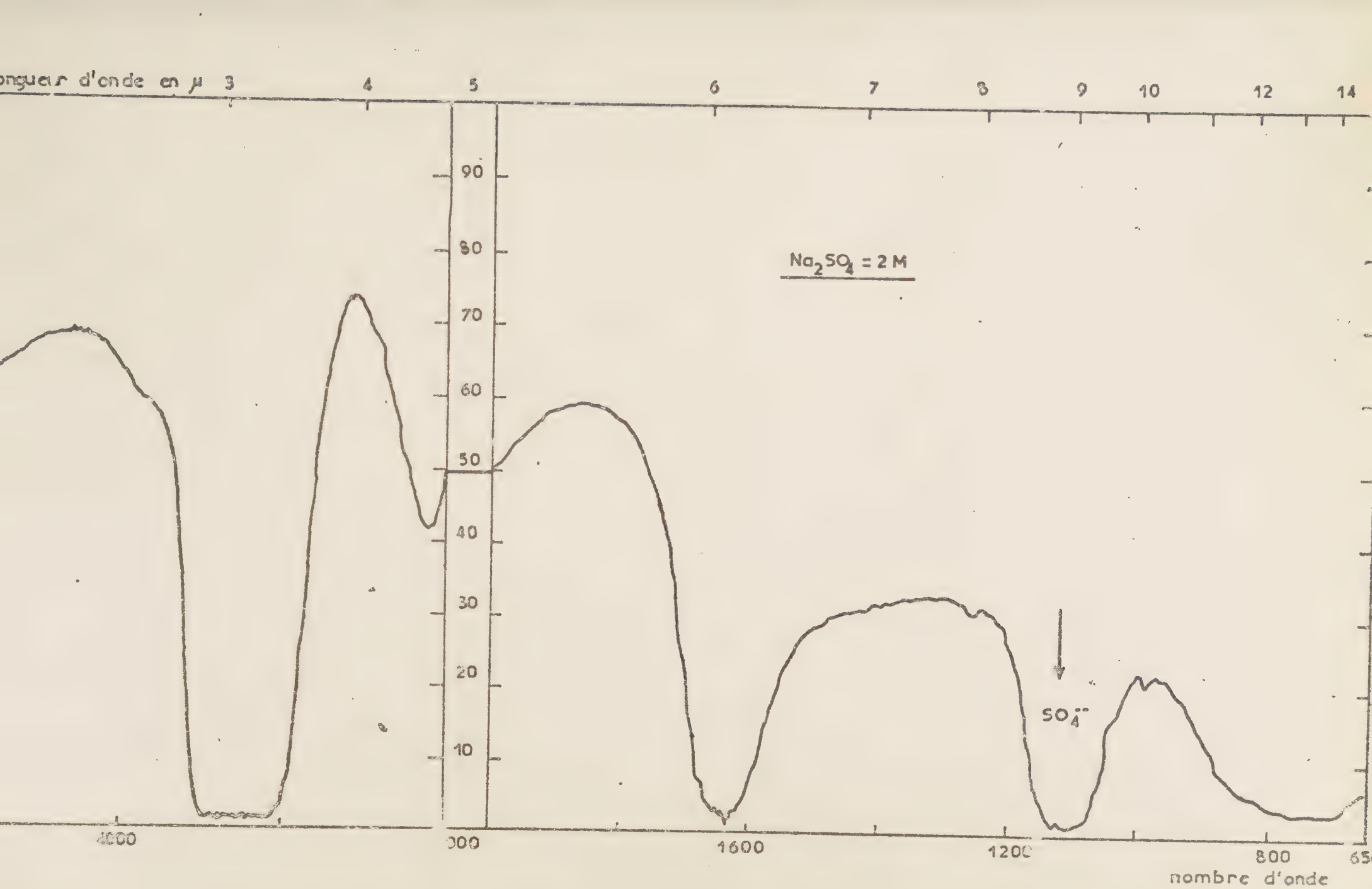


FIG 26


ongueur d'onde en μ 3
4
5
6
7
8
9
10
12
14
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Na_2SO_4 = 2 M
SO_4^{--}
1600
1200
800
nombre d'onde

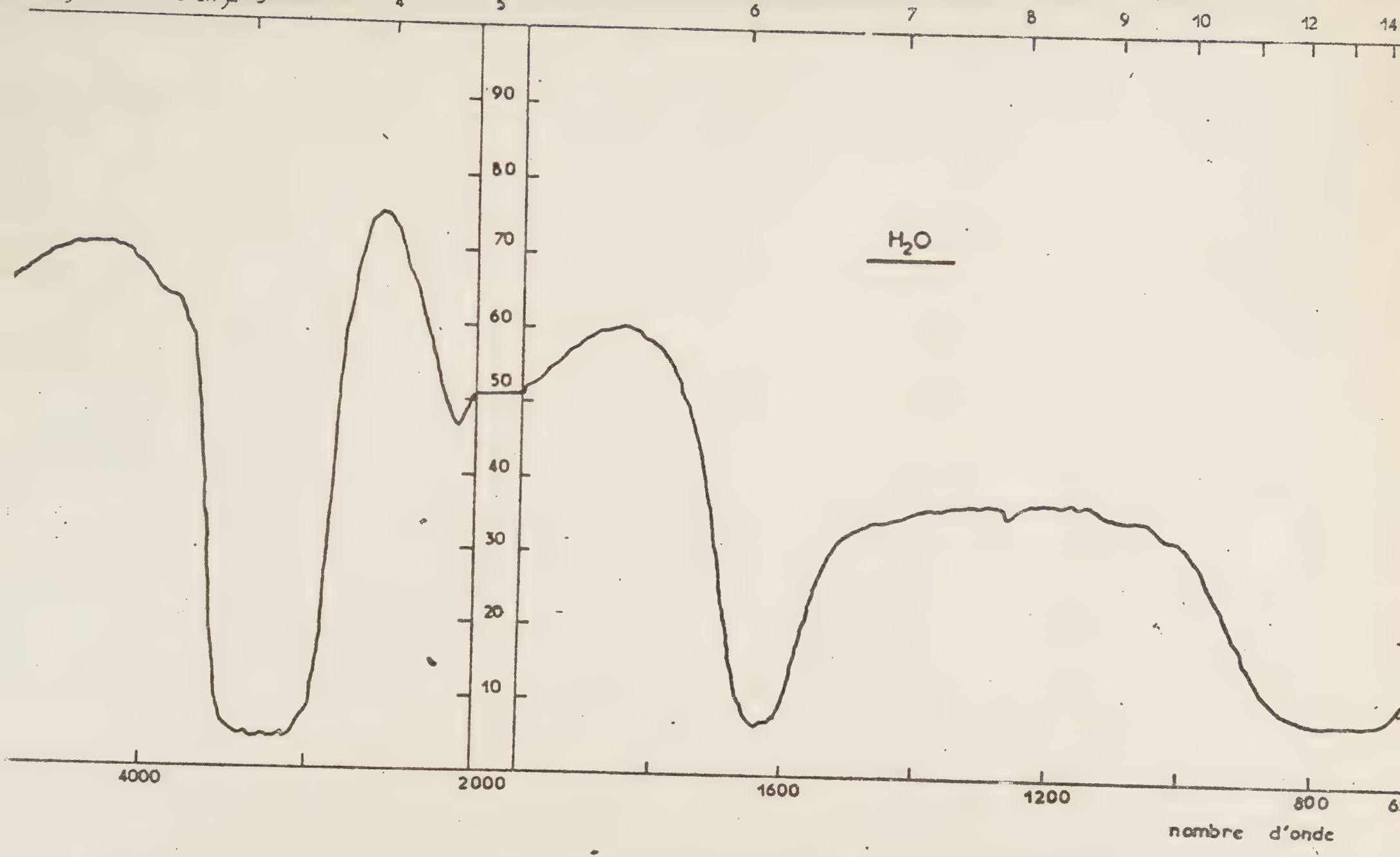
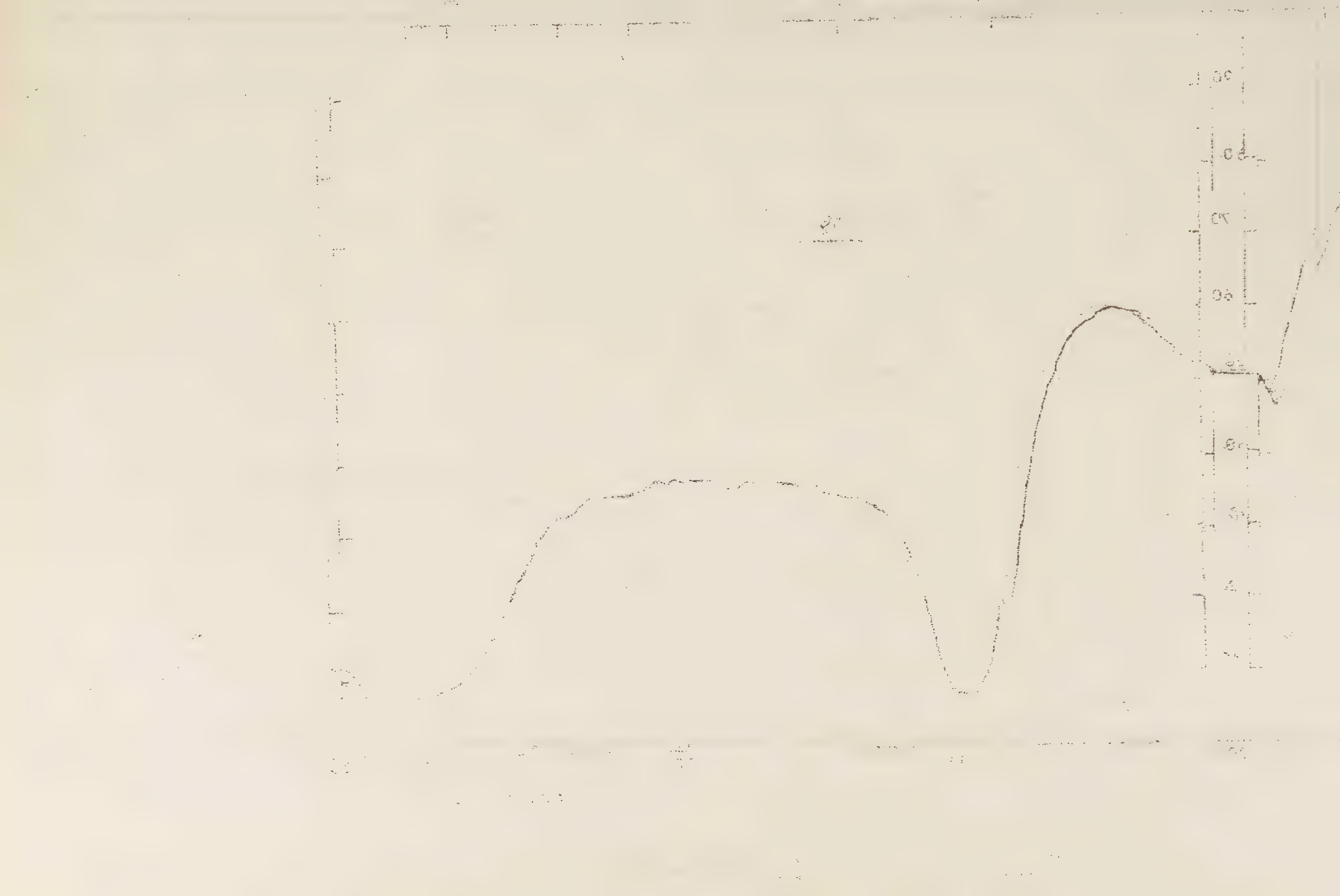

6
7
8
9
10
12
14
90
80
70
60
50
40
30
20
10
H_2O
4000
2000
1600
1200
800
nombre d'onde

FIG 28



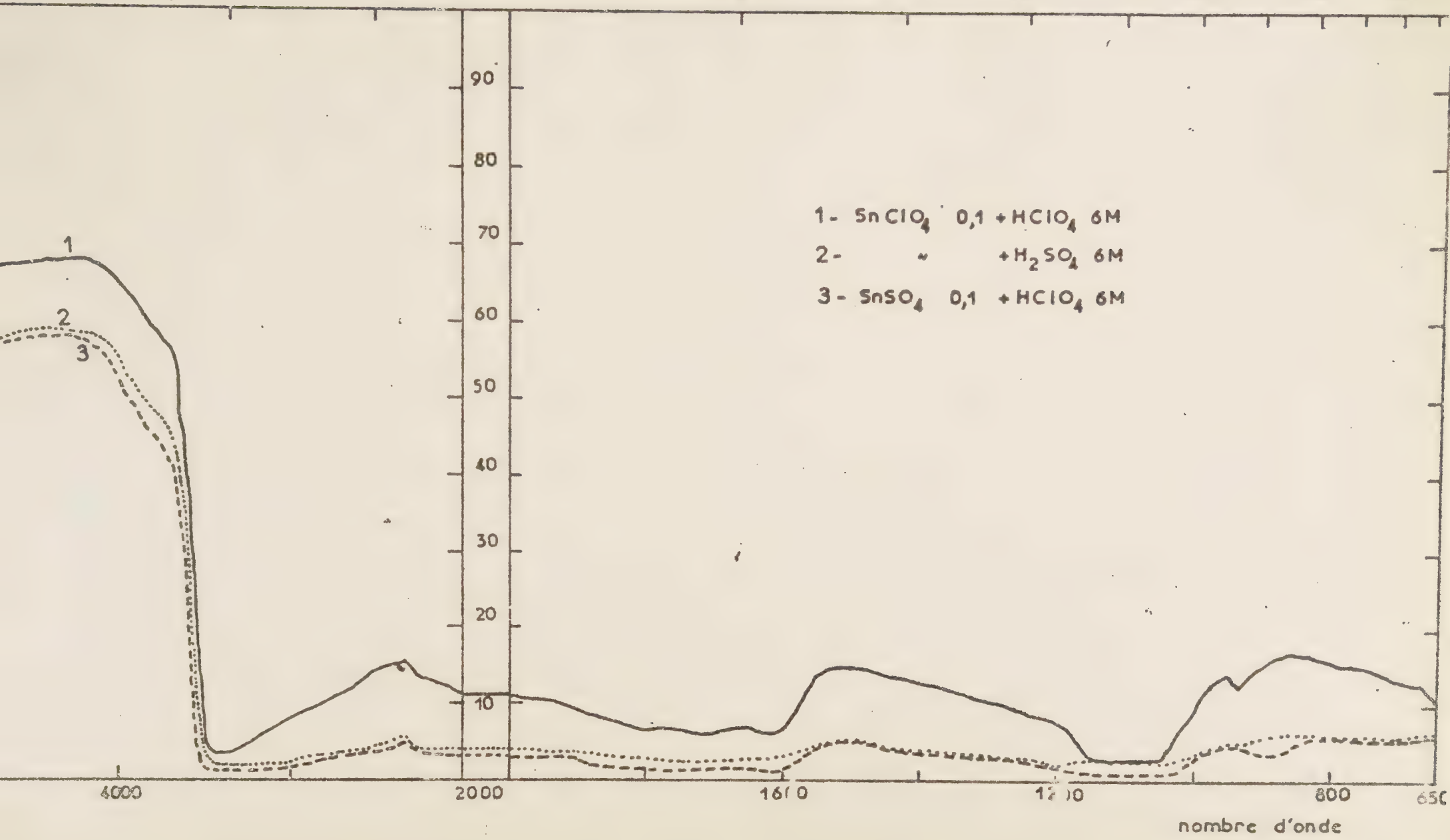
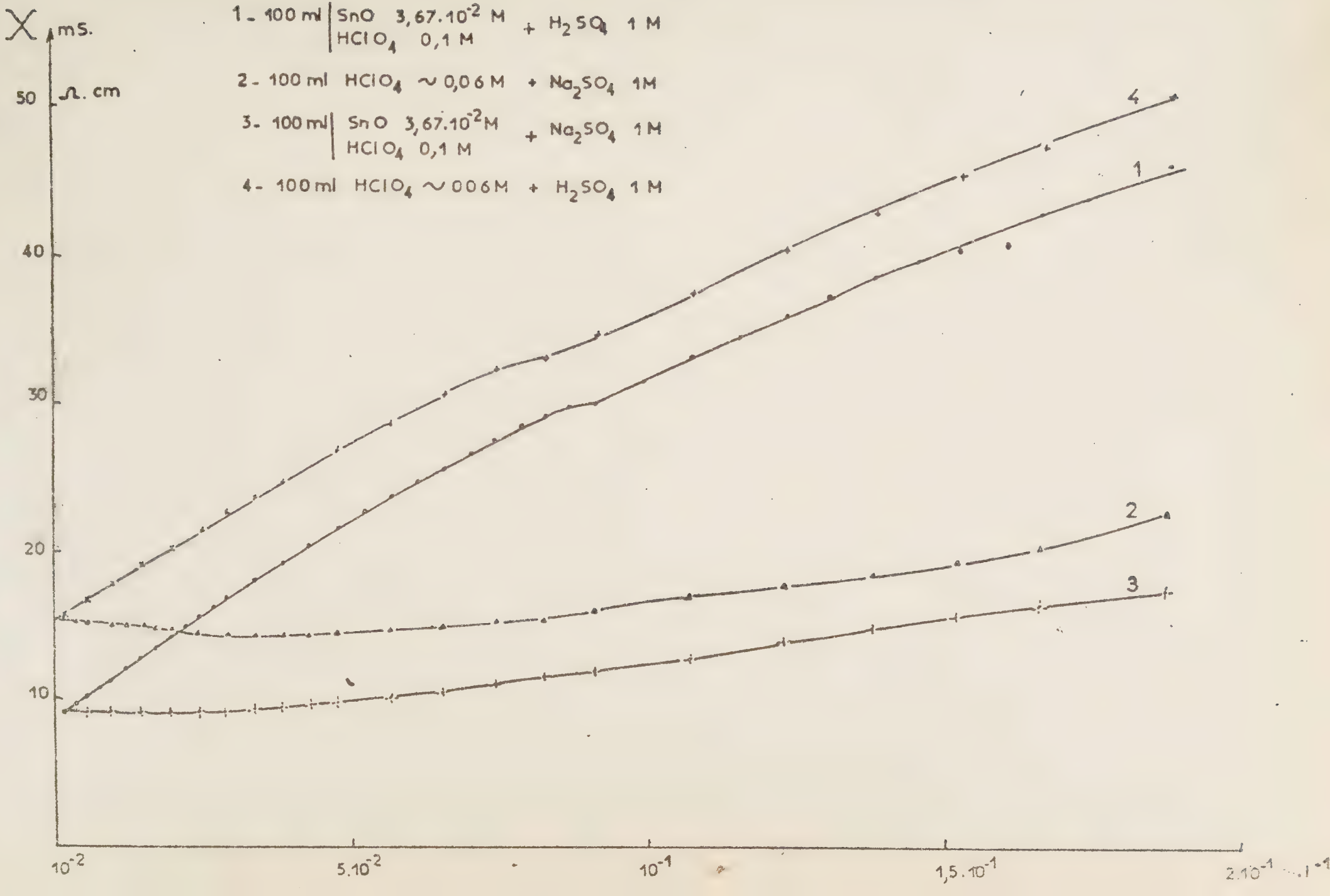

ngueur d'onde en µ 3
4
5
6
7
8
9
10
12
14
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1
2
3
1- $SnClO_4$ 0,1 + $HClO_4$ 6M
2- " + H_2SO_4 6M
3- $SnSO_4$ 0,1 + $HClO_4$ 6M
4000
2000
1600
1200
800
650
nombre d'onde

FIG. 29


X
mS.
Ω. cm
50
40
30
20
10
1 - 100 ml | SnO 3,67.10⁻² M + HClO₄ 0,1 M + H₂SO₄ 1 M
2 - 100 ml HClO₄ ~ 0,06 M + Na₂SO₄ 1M
3 - 100 ml | SnO 3,67.10⁻²M + HClO₄ 0,1 M + Na₂SO₄ 1 M
4 - 100 ml HClO₄ ~ 006M + H₂SO₄ 1 M
1
2
3
4
10⁻²
5.10⁻²
10⁻¹
1,5.10⁻¹

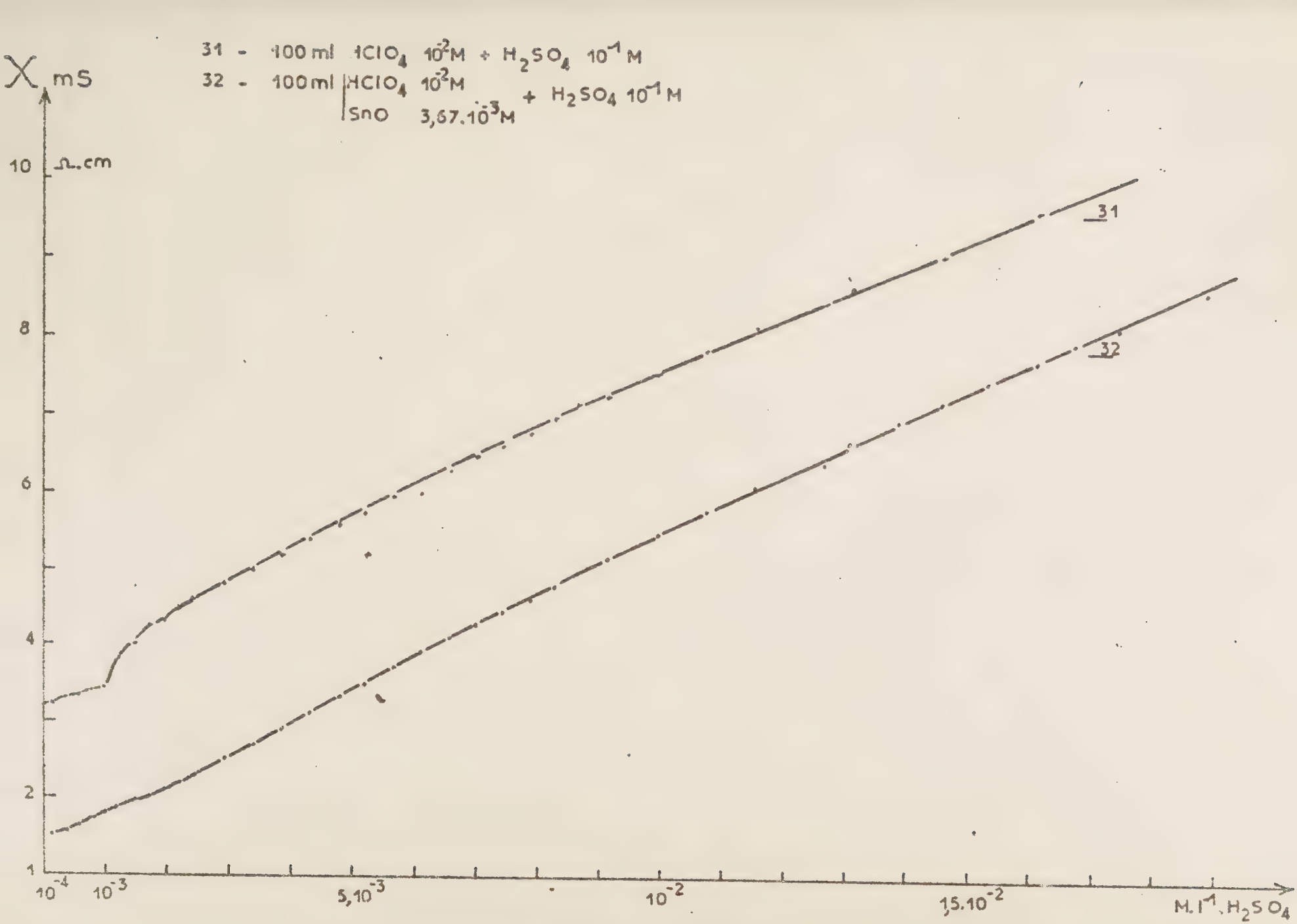
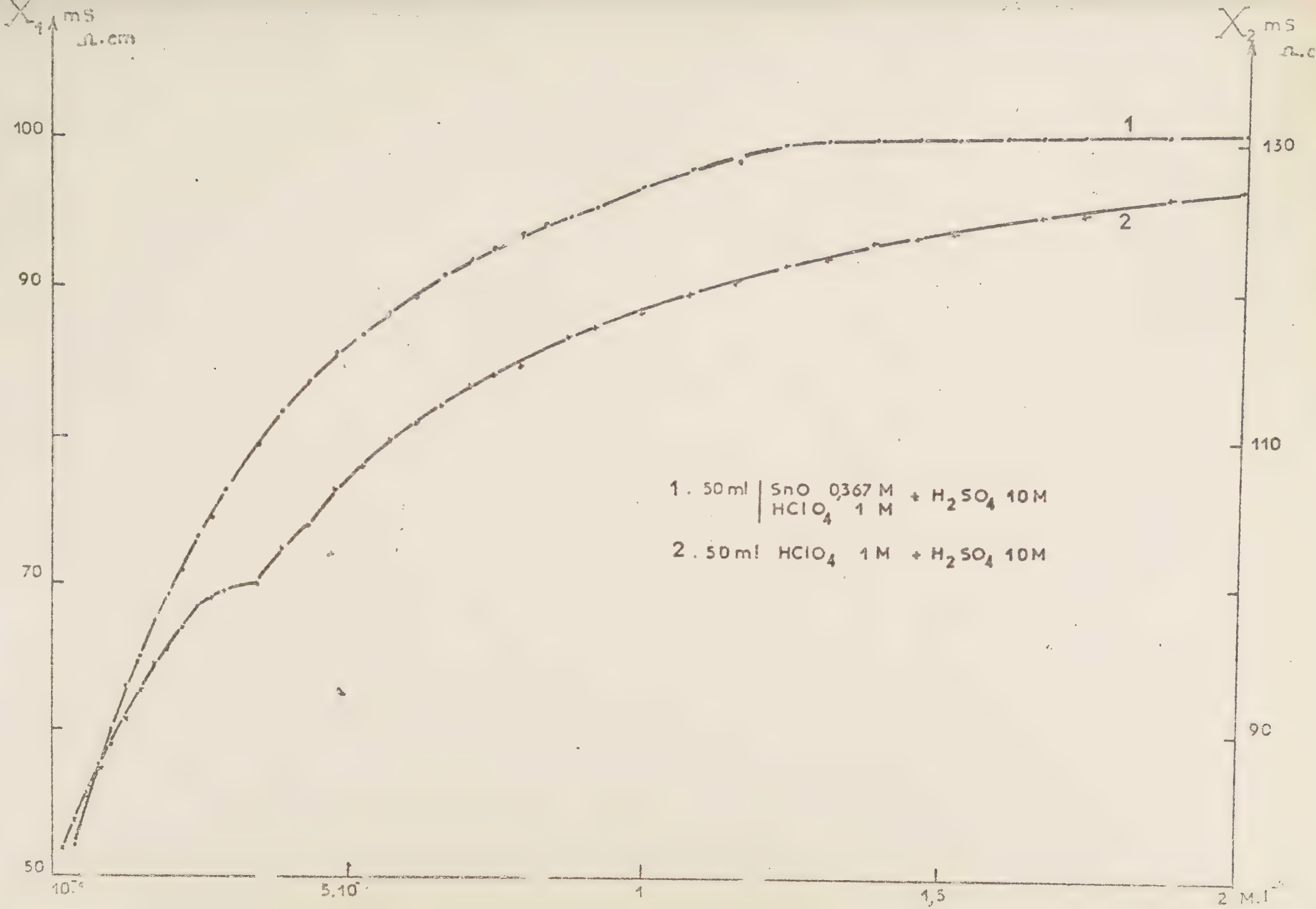

31 - 100 ml $HClO_4$ 10^{-2}M + H_2SO_4 10^{-1} M
32 - 100 ml $HClO_4$ 10^{-2}M + SnO $3,67.10^{-3}$M + H_2SO_4 10^{-1} M
X mS
10
Ω.cm
8
6
4
2
1
31
32
10^{-4}
10^{-3}
$5,10^{-3}$
10^{-2}
$1,5.10^{-2}$
M.l^{-1} H_2SO_4

FIG. 31 - 32


X_1 mS Ω.cm
X_2 mS Ω.c
100
90
70
50
130
110
90
1
2
1 . 50 ml | SnO 0,367 M + H_2SO_4 10 M
$HClO_4$ 1 M
2 . 50 ml $HClO_4$ 1 M + H_2SO_4 10 M
10⁻⁴
5.10⁻⁴
1
1,5
2 M.l⁻¹

MONTAGE. EXPERIMENTAL

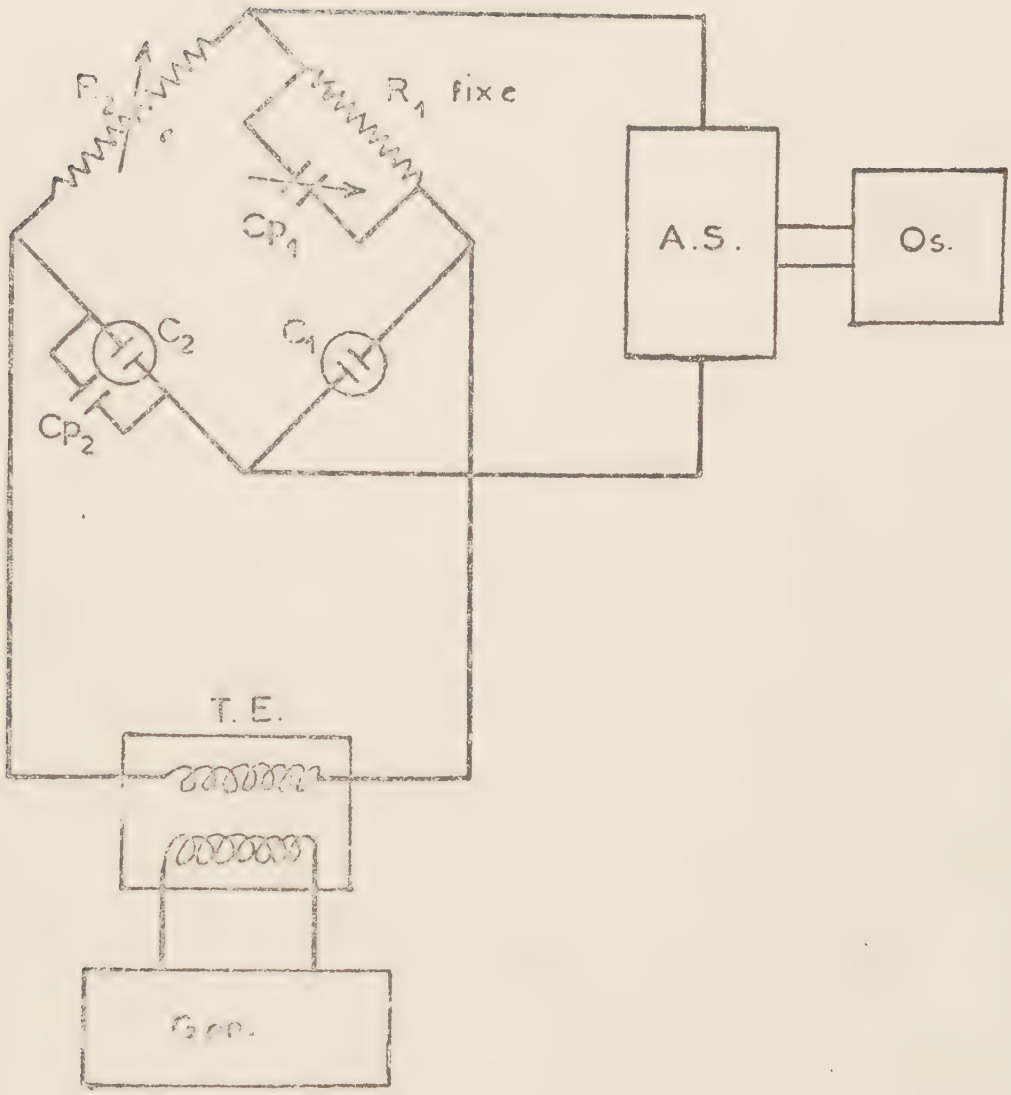


FIG 35

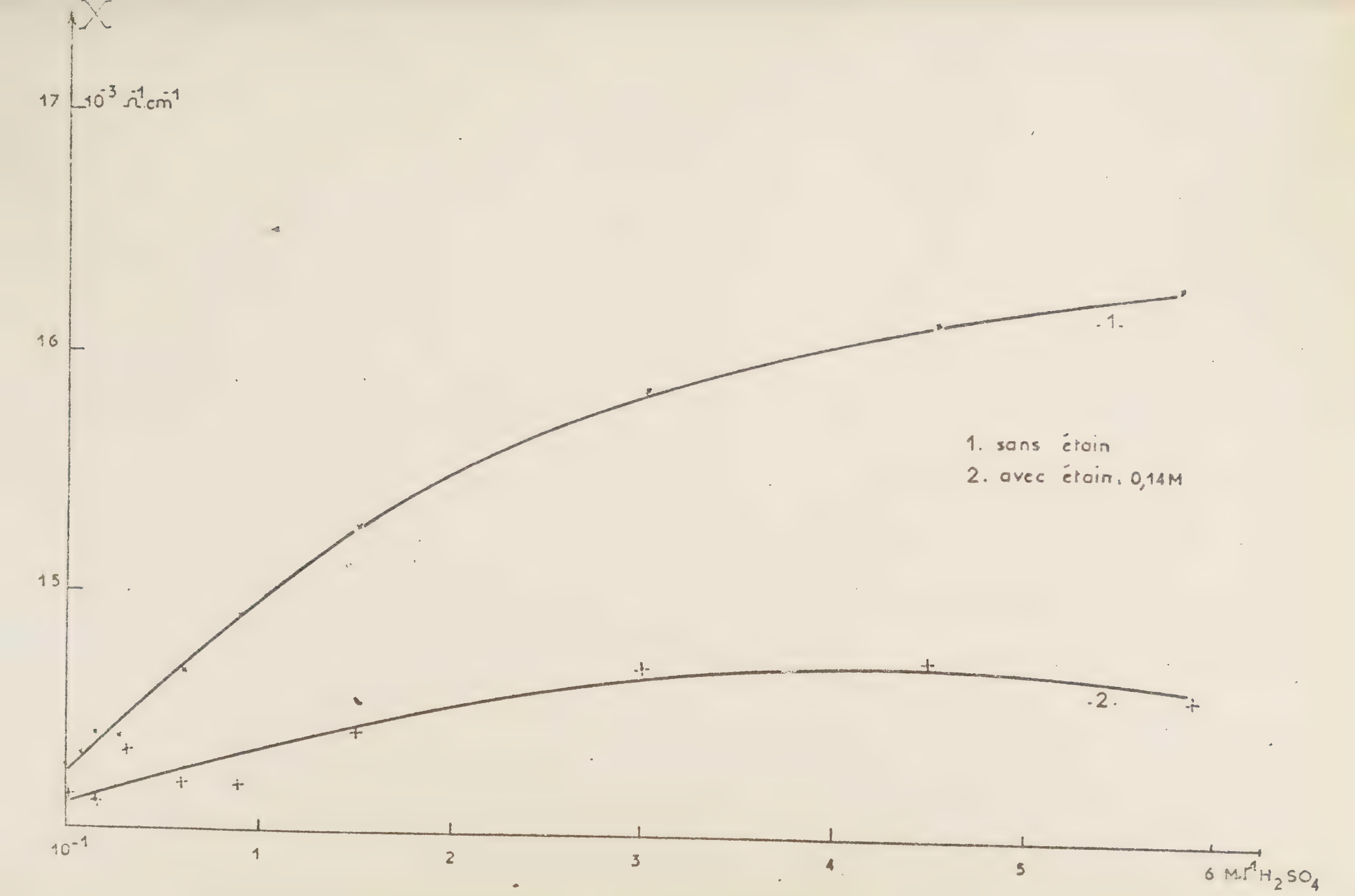

χ
17
10^{-3} Ω⁻¹.cm⁻¹
16
15
1.
2.
1. sans étain
2. avec étain, 0,14M
10^{-1}
1
2
3
4
5
6 M.l⁻¹ H_2SO_4

FIG. 36

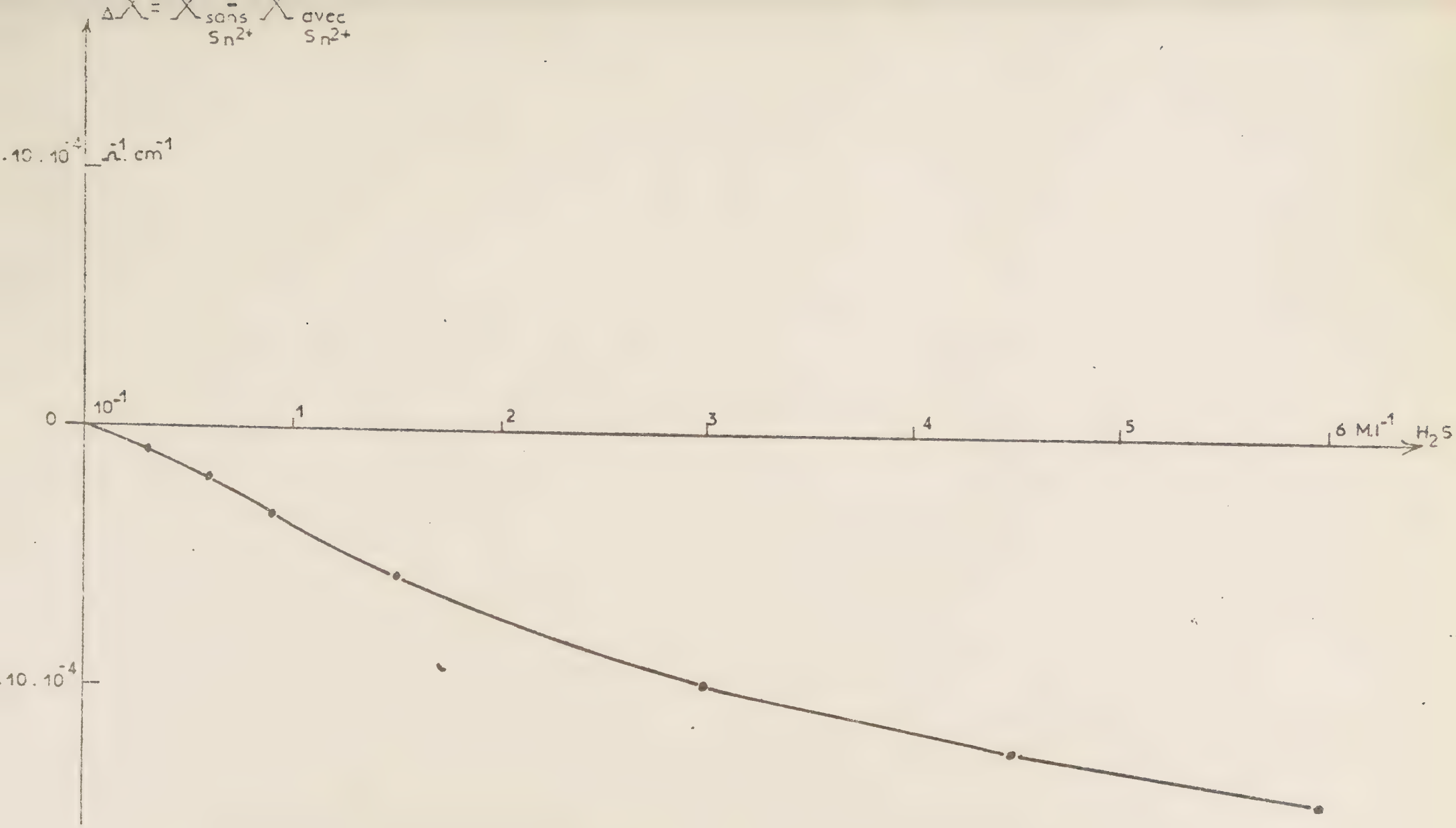


FIG - 37

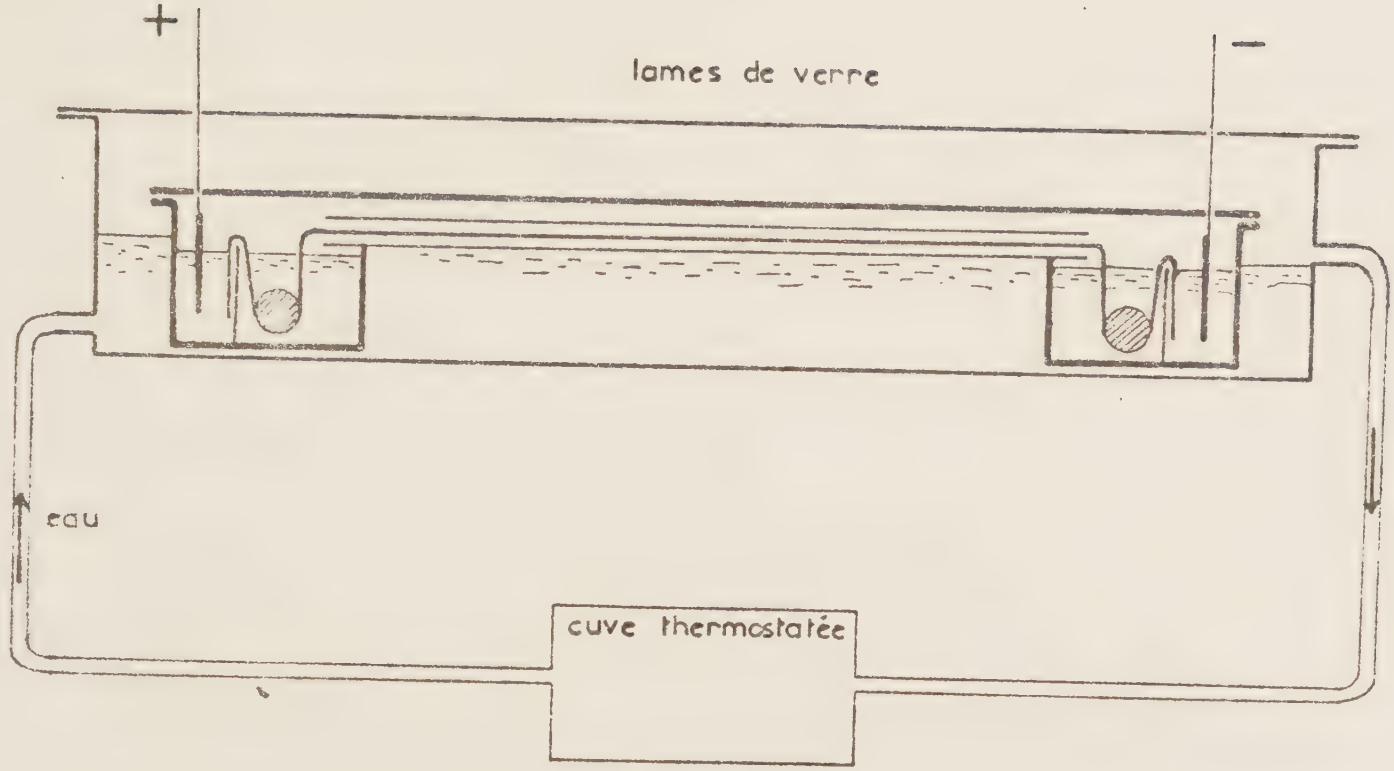


FIG - 38

ELECTROPHORESE AVEC TRACEUR RADIOACTIF

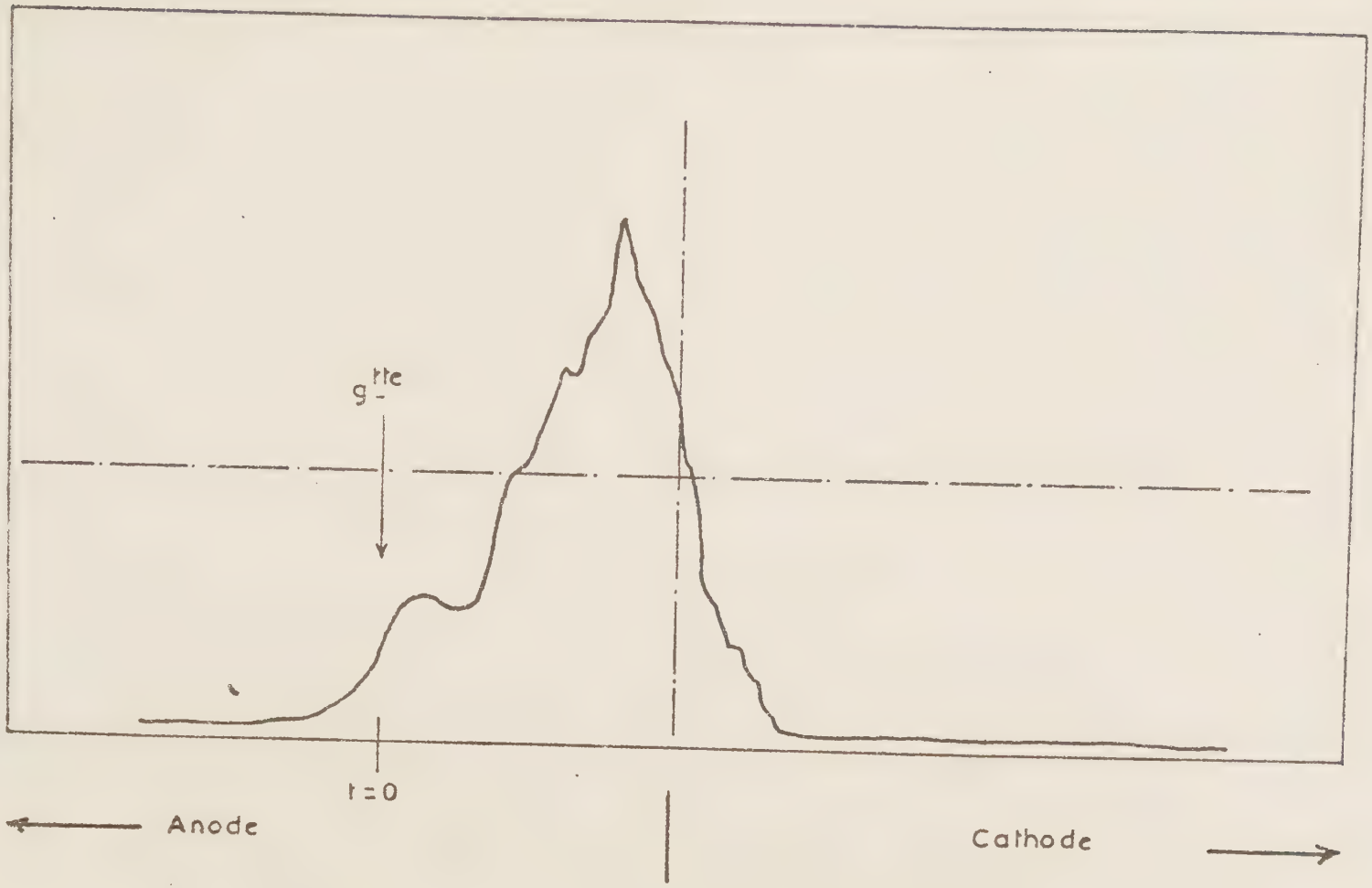


FIG 39-1

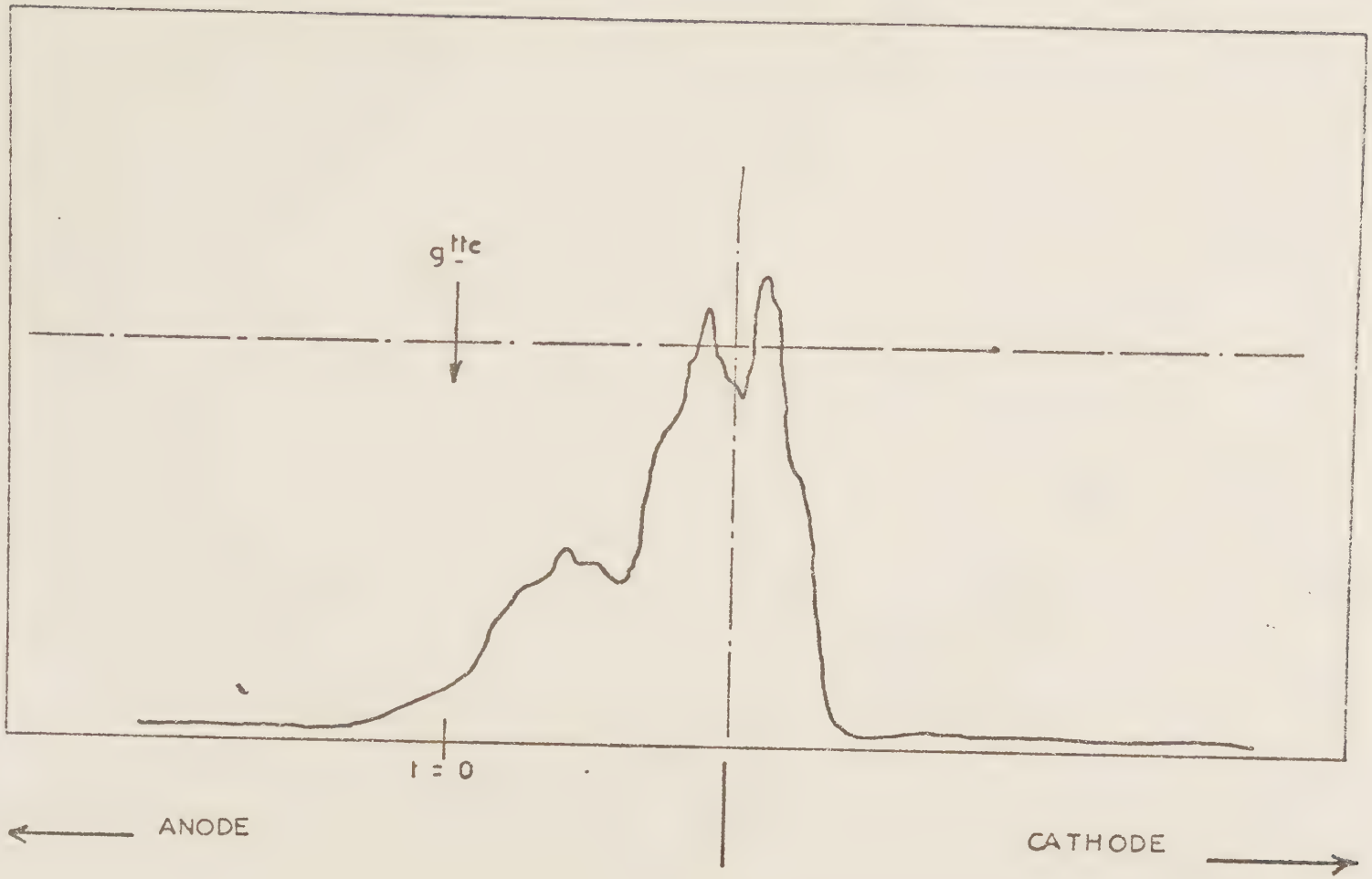


FIG 39-2

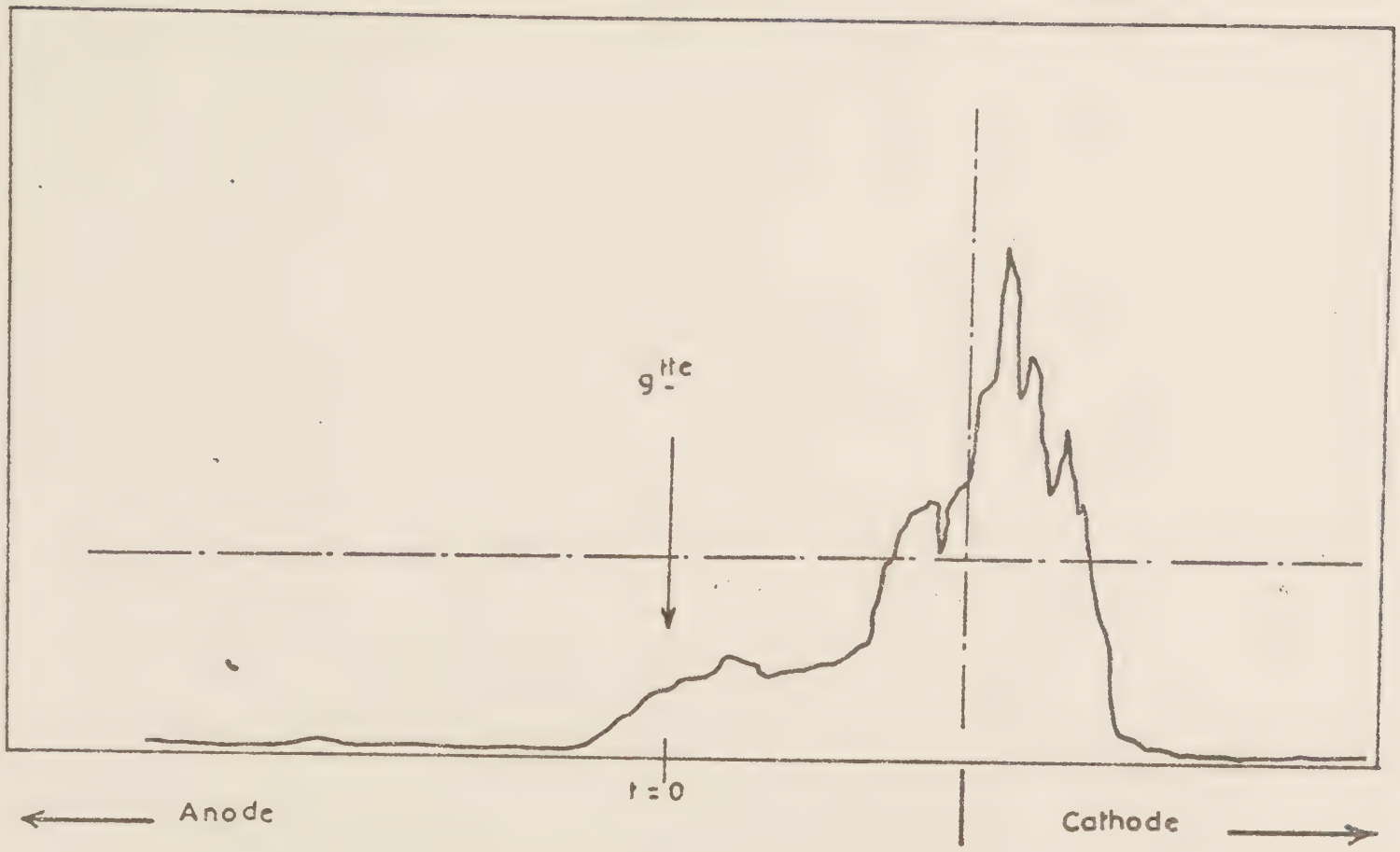


FIG 39-3

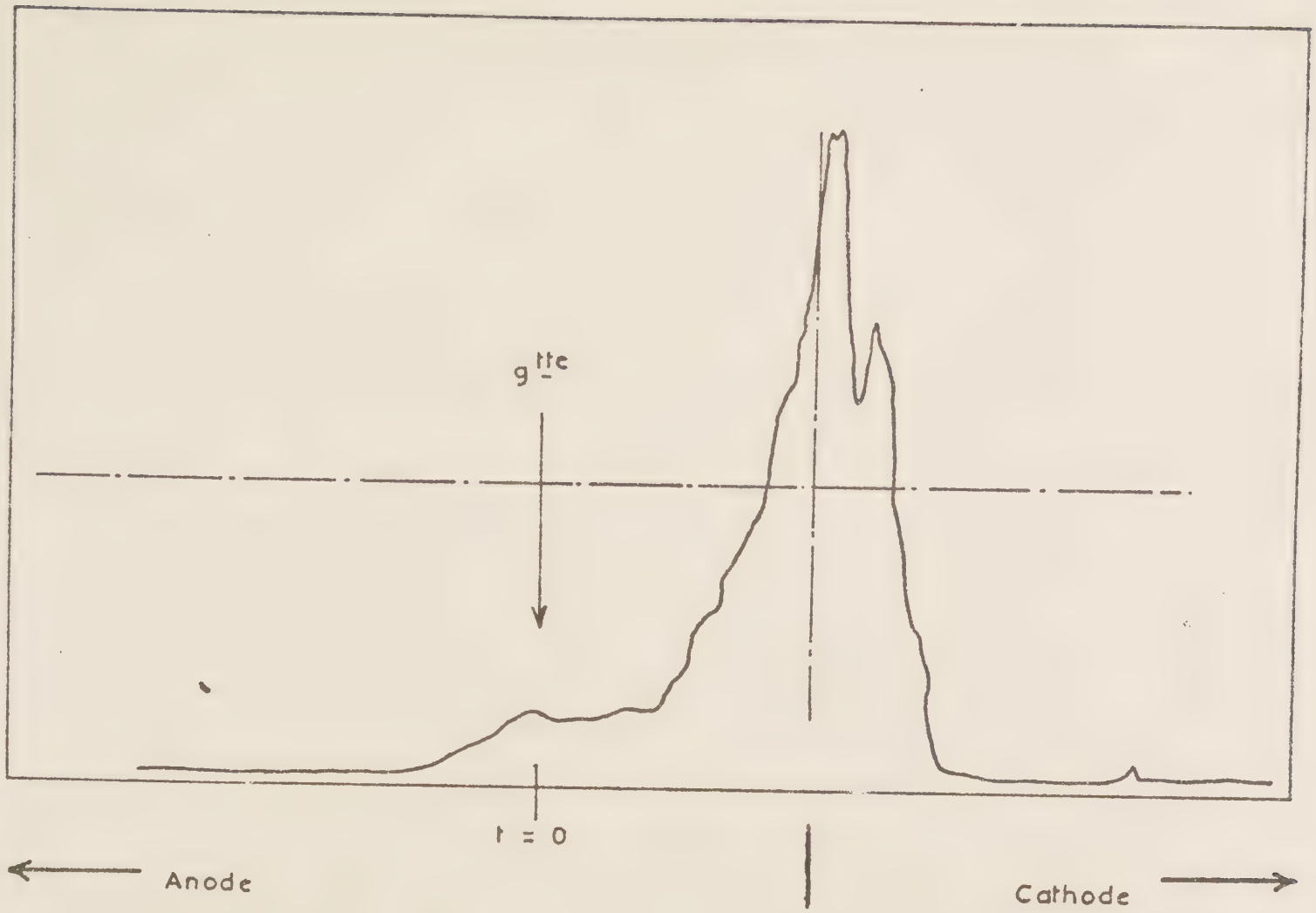


FIG 39 - 4

ENSEMBLE DE POLAROGRAPHIE A 3 ELECTRODES

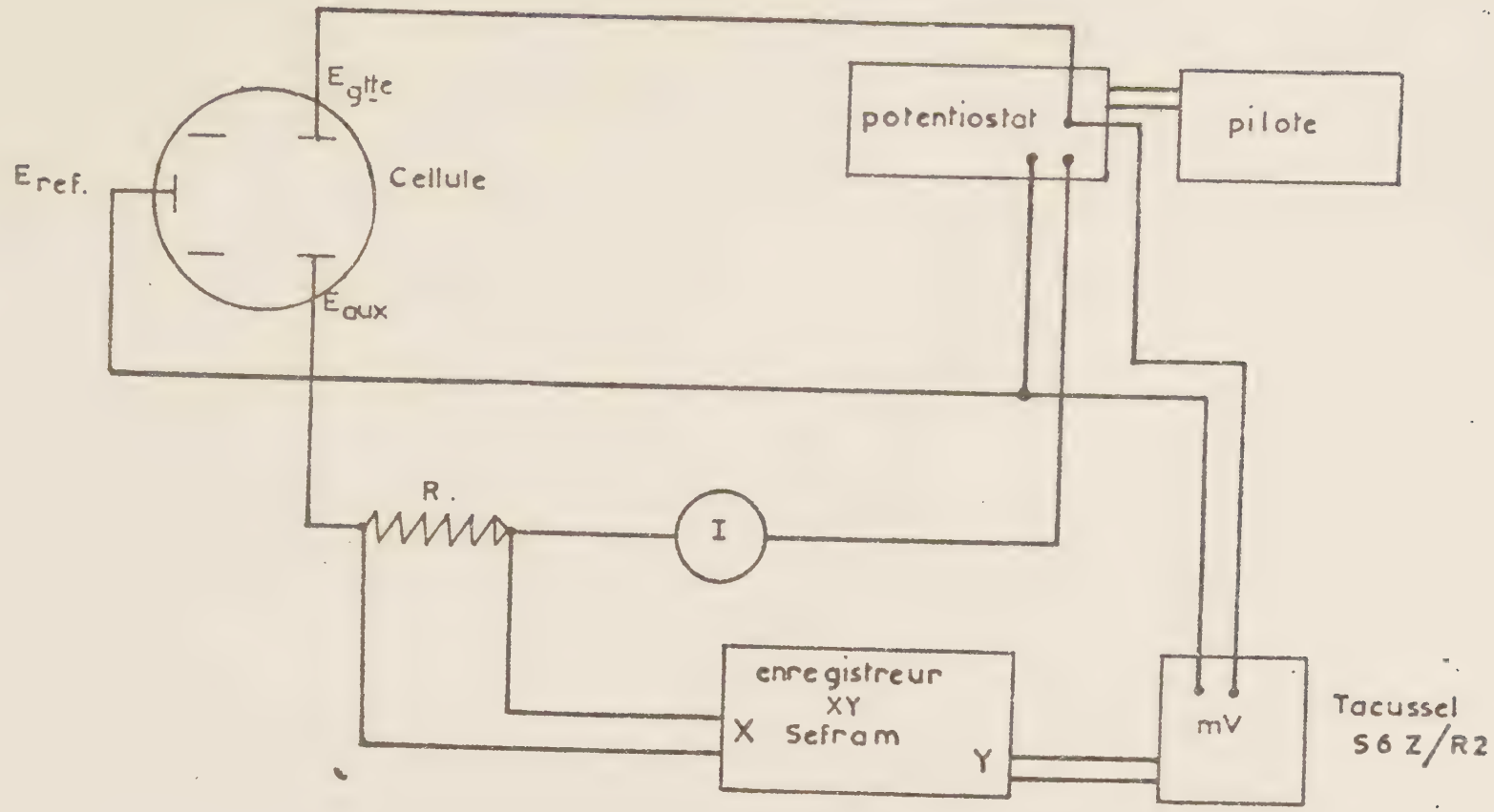
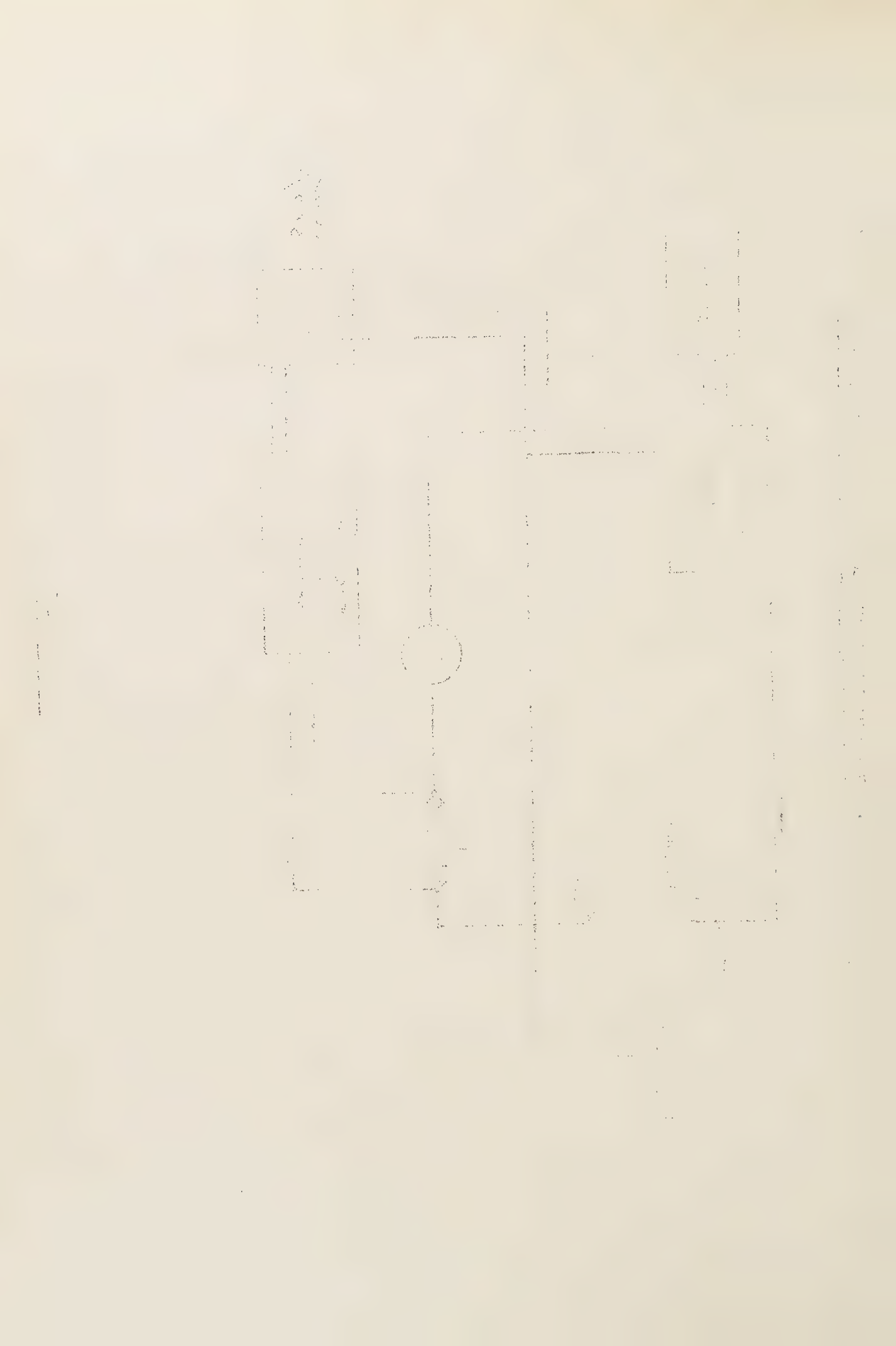


FIG 40



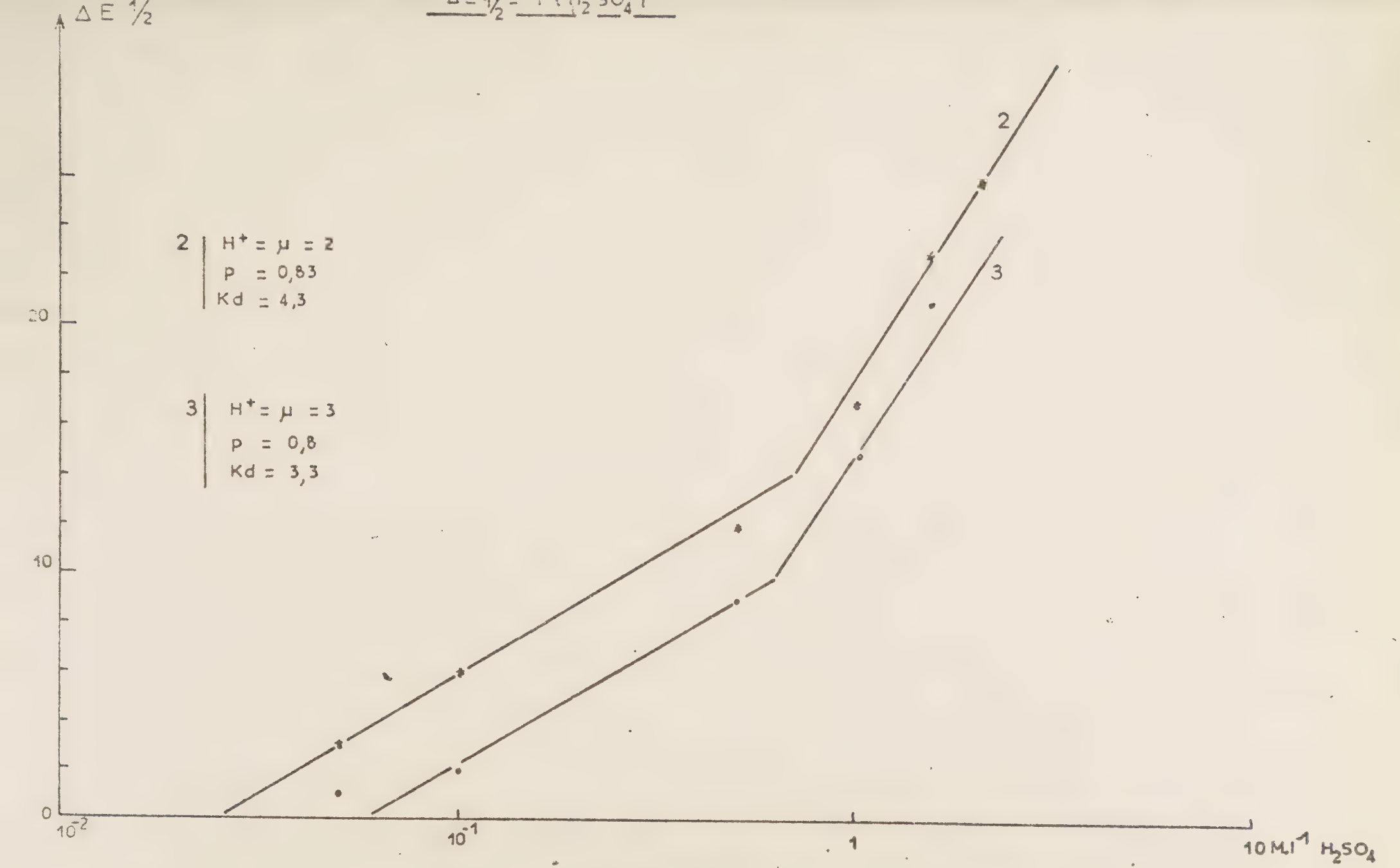


FIG 41 2-3

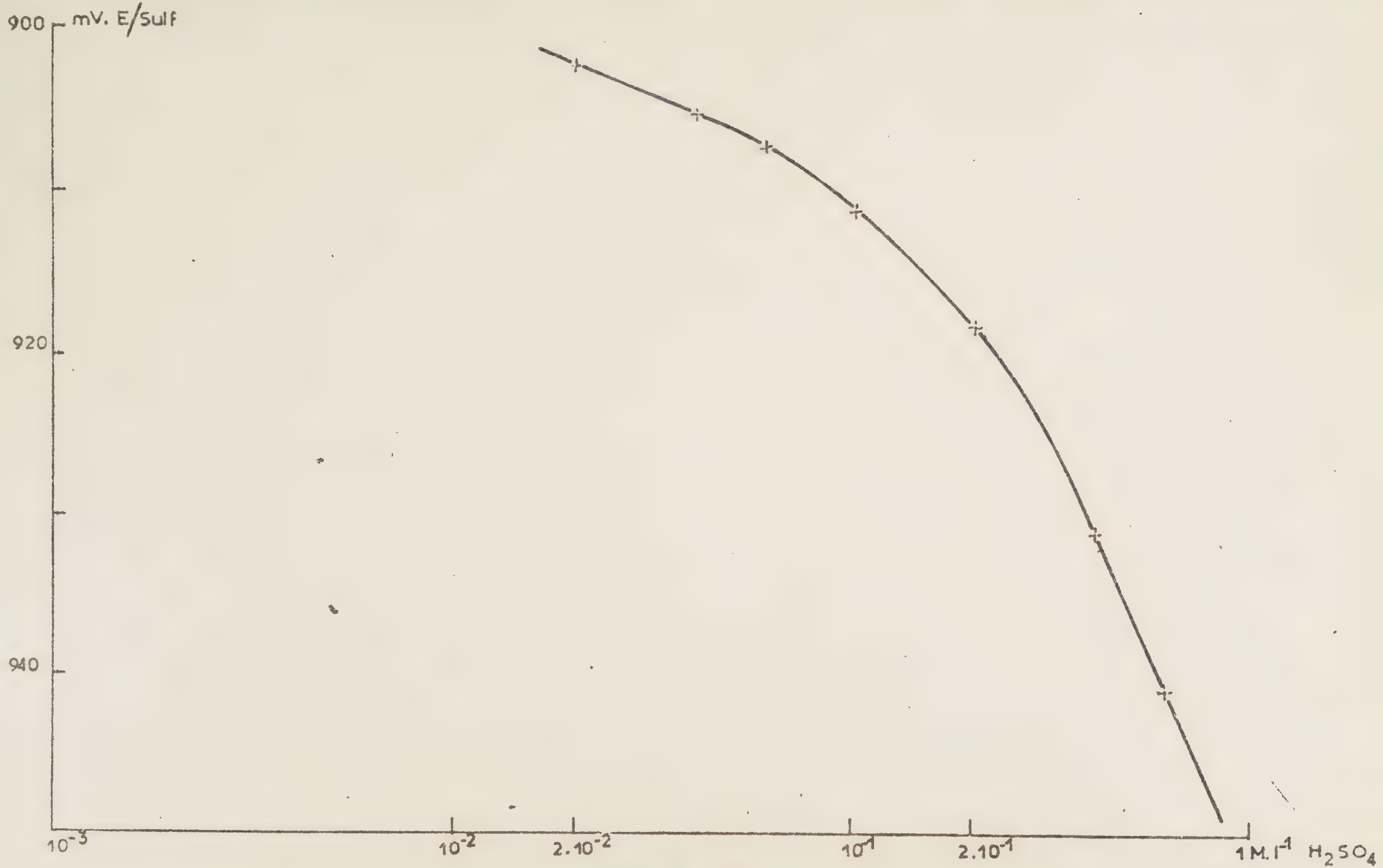


FIG 42

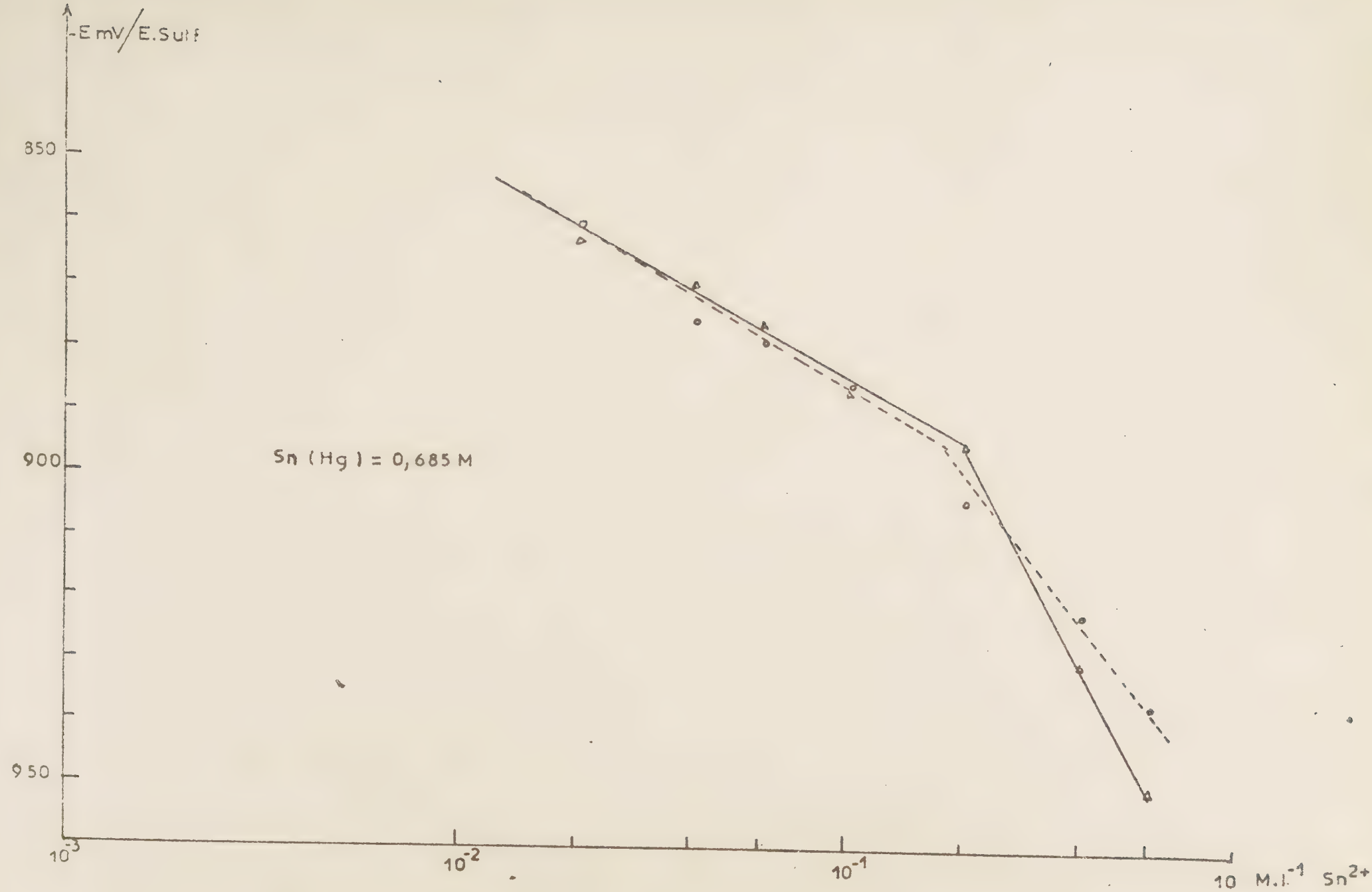


FIG 43

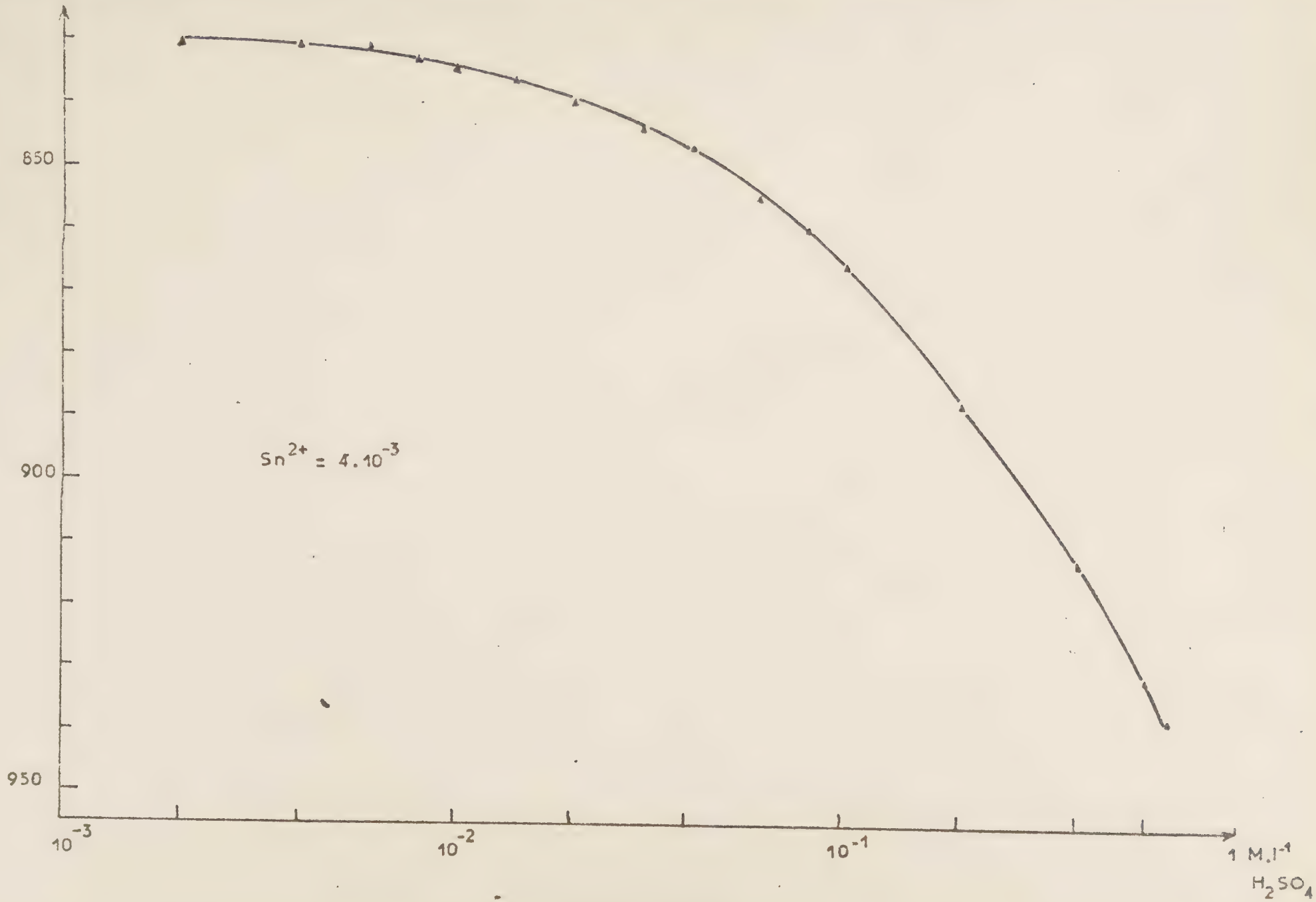


FIG 44

VERIFICATION DE LA LOI DE NERNST - INFLUENCE DU pH

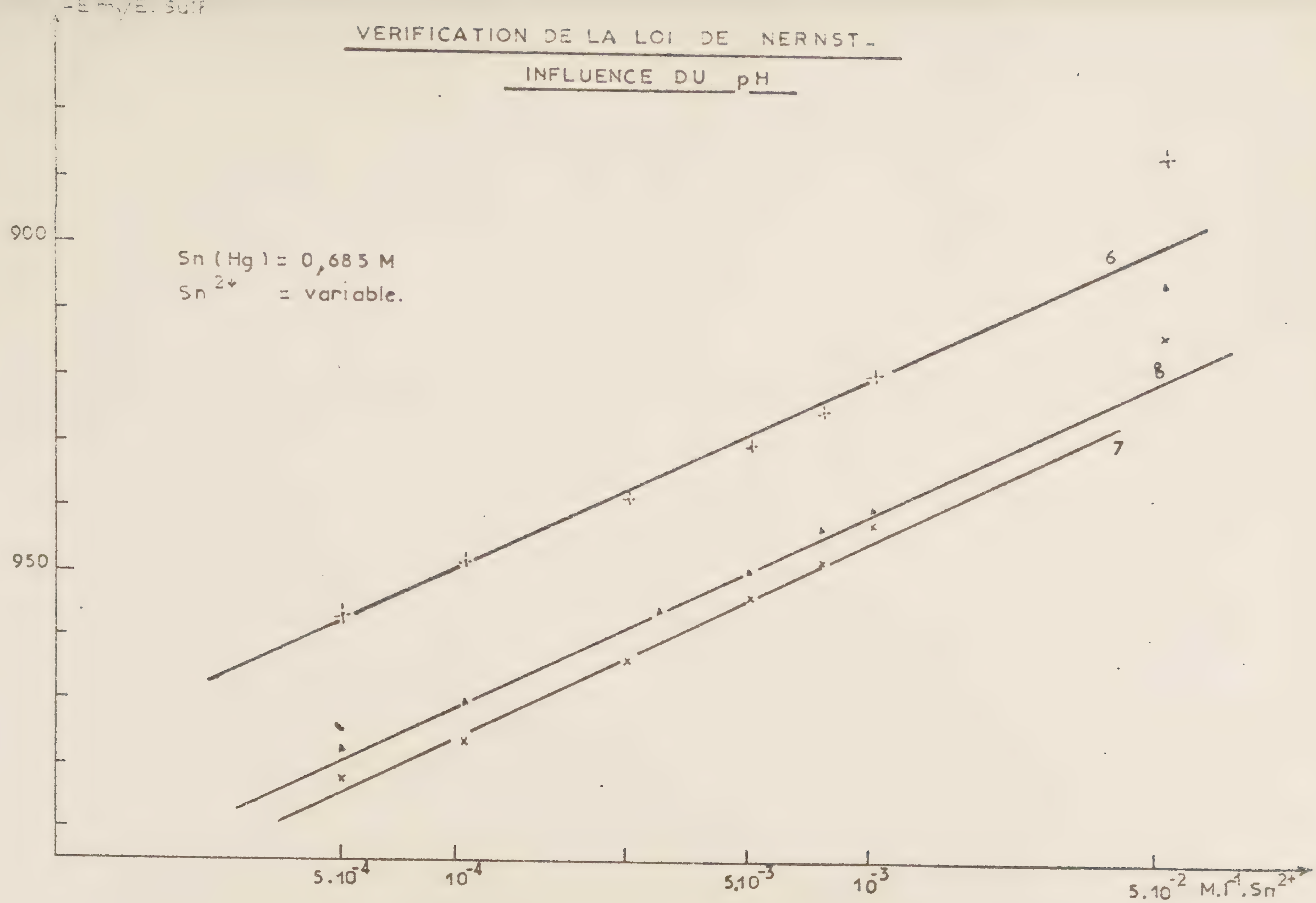


FIG 45 6.7.8.

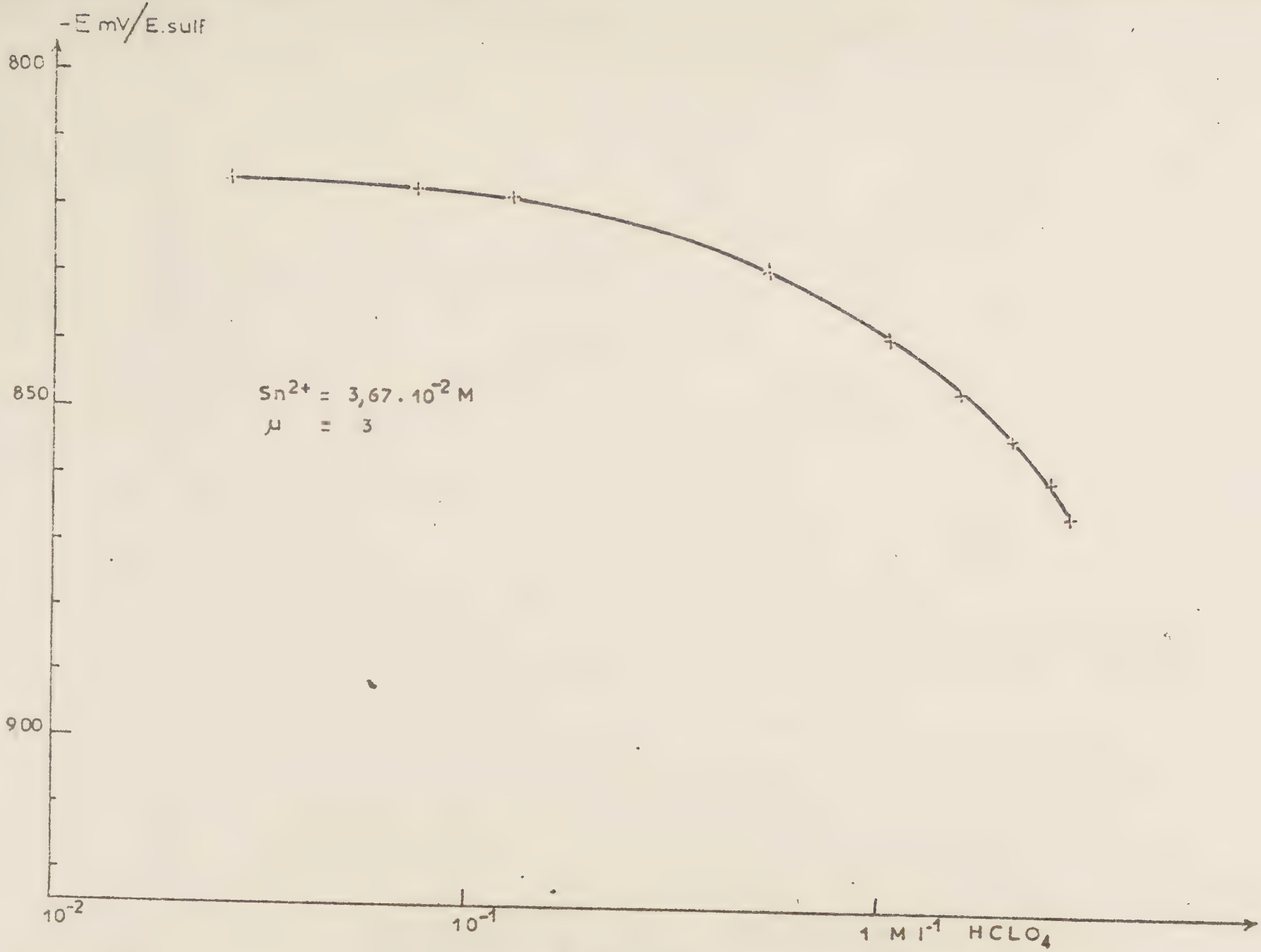


FIG 46

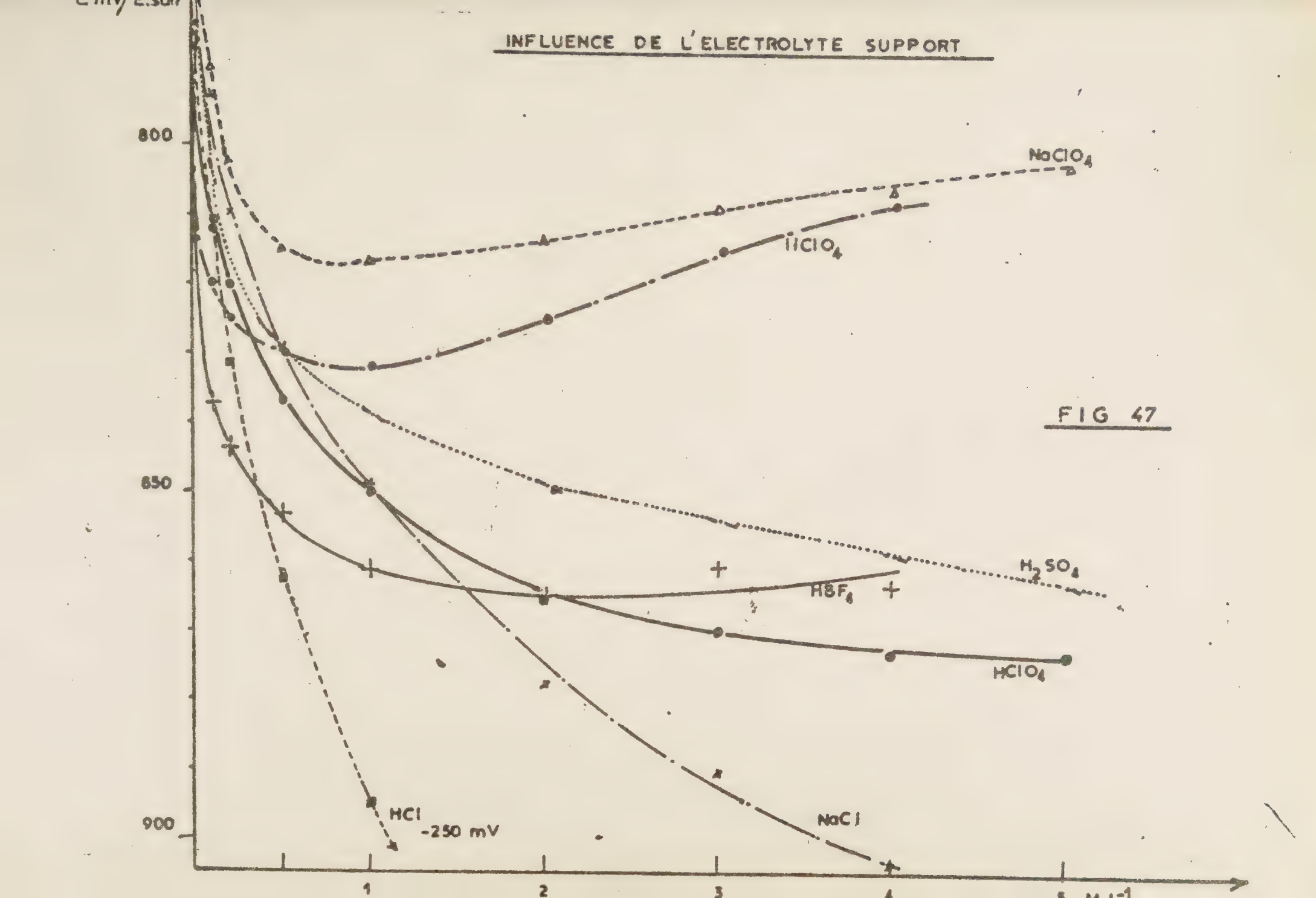

INFLUENCE DE L'ELECTROLYTE SUPPORT
800
850
900
NaClO4
HClO4
H2SO4
HBF4
HClO4
HCl
-250 mV
NaCl
1
2
3
4

FIG 47

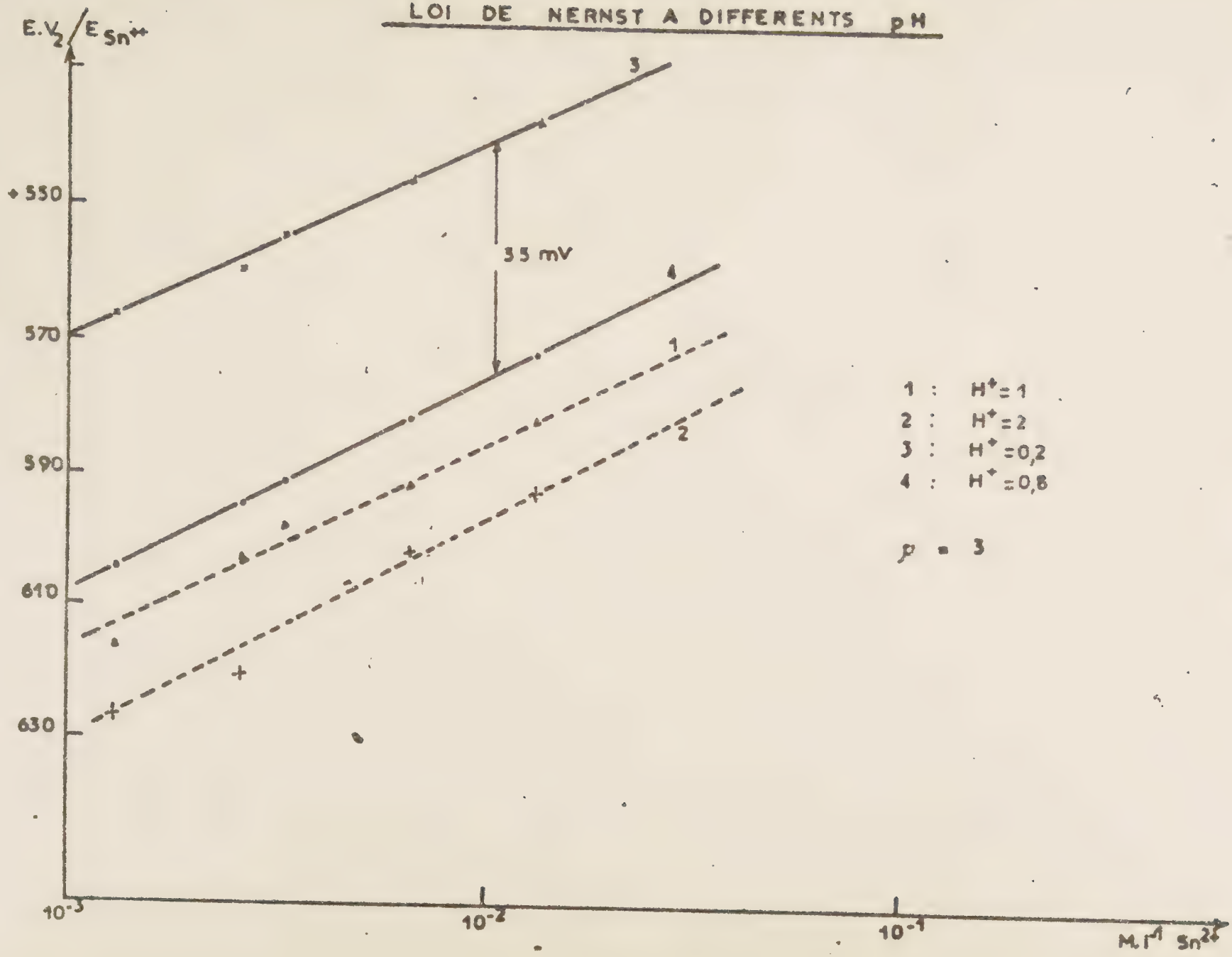
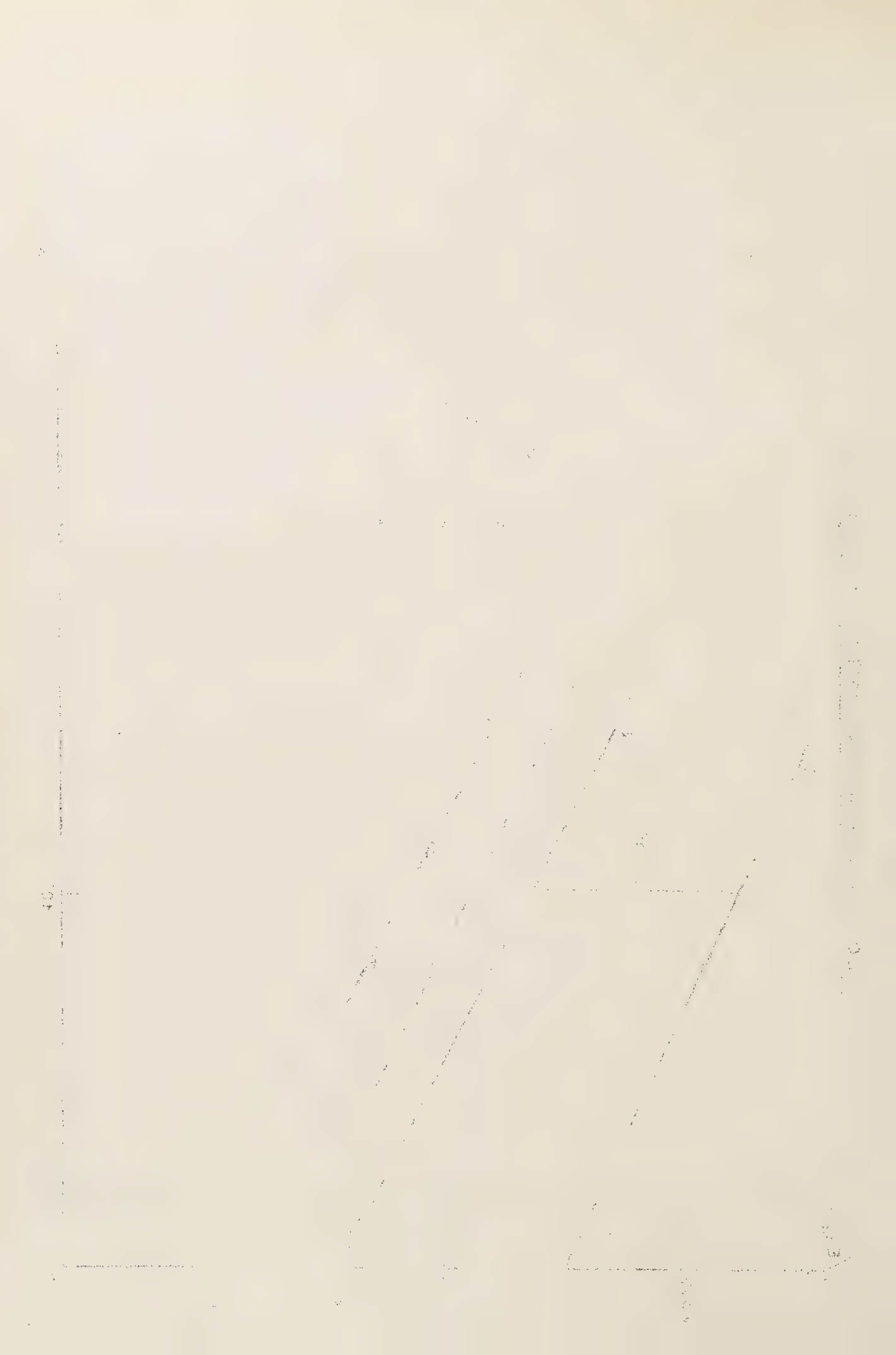

LOI DE NERNST A DIFFERENTS pH
E.V/E Sn++
550
570
590
610
630
35 mV
3
4
1
2
1 : H+ = 1
2 : H+ = 2
3 : H+ = 0,2
4 : H+ = 0,8
p = 3
10-3
10-2
10-1
M.l-1 Sn2+

FIG 48



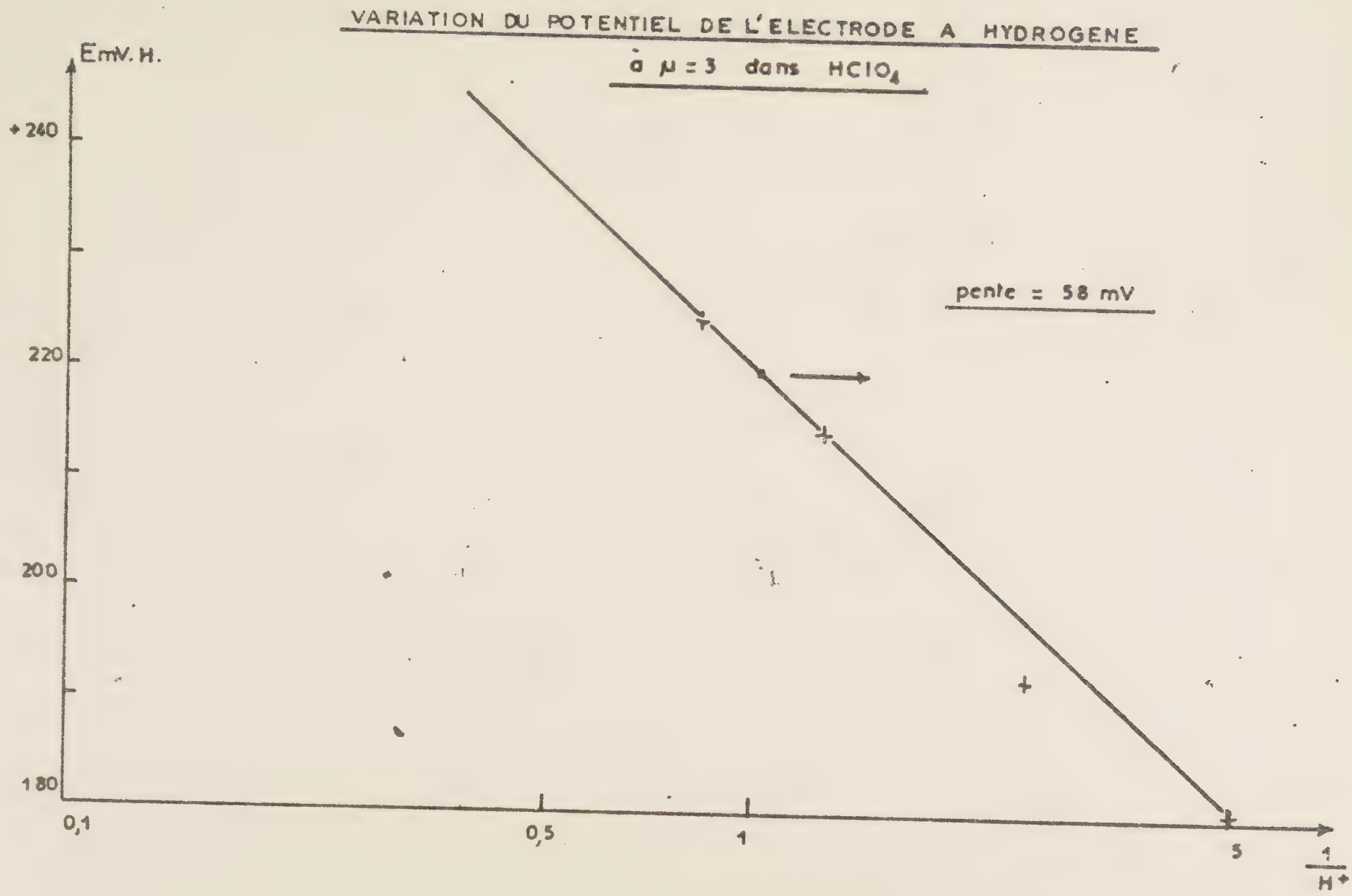
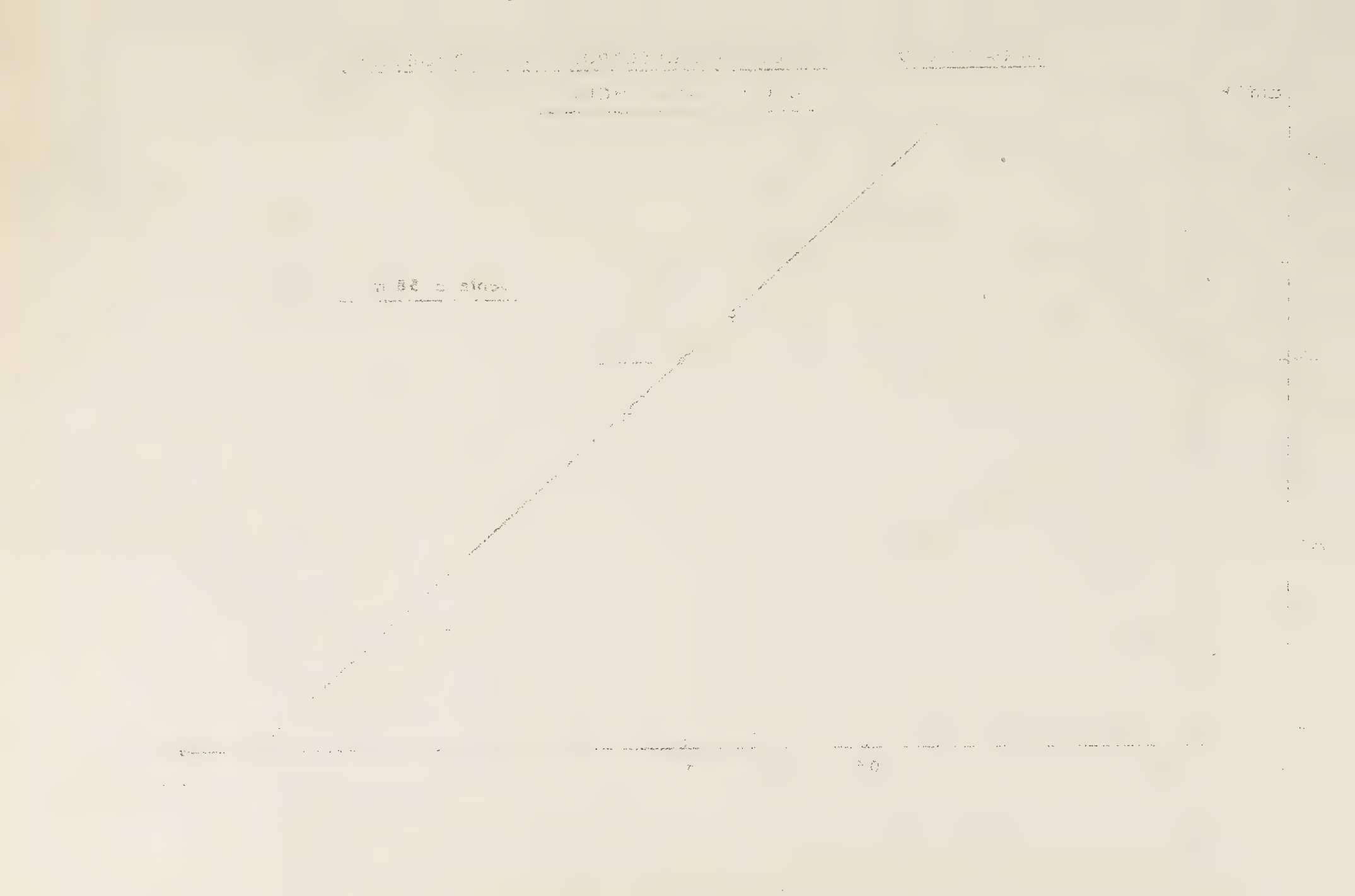

VARIATION DU POTENTIEL DE L'ELECTRODE A HYDROGENE
à μ = 3 dans HClO4
E mV. H.
+ 240
220
200
180
pente = 58 mV
0,1
0,5
1
5
1/H+

FIG 49



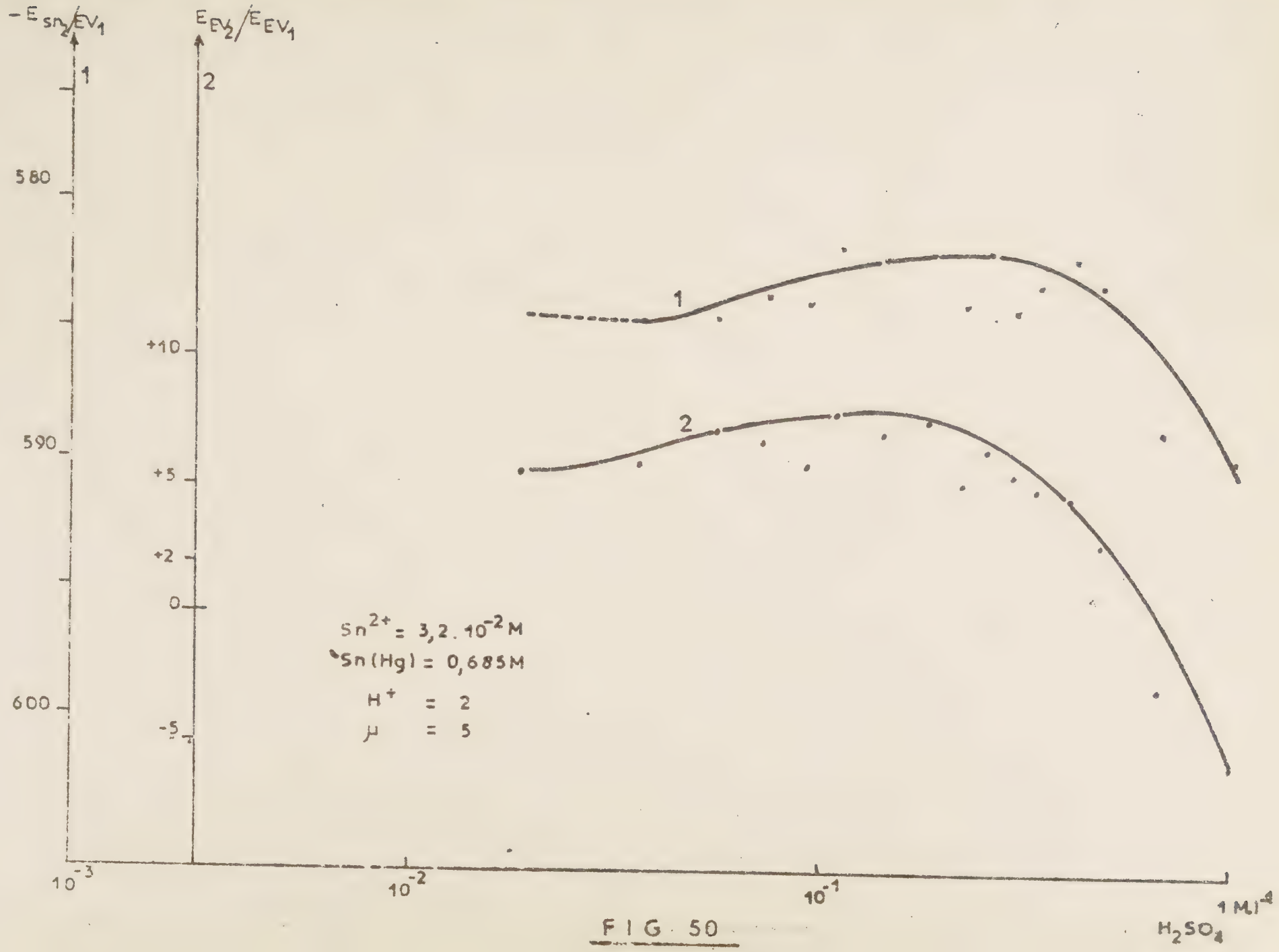
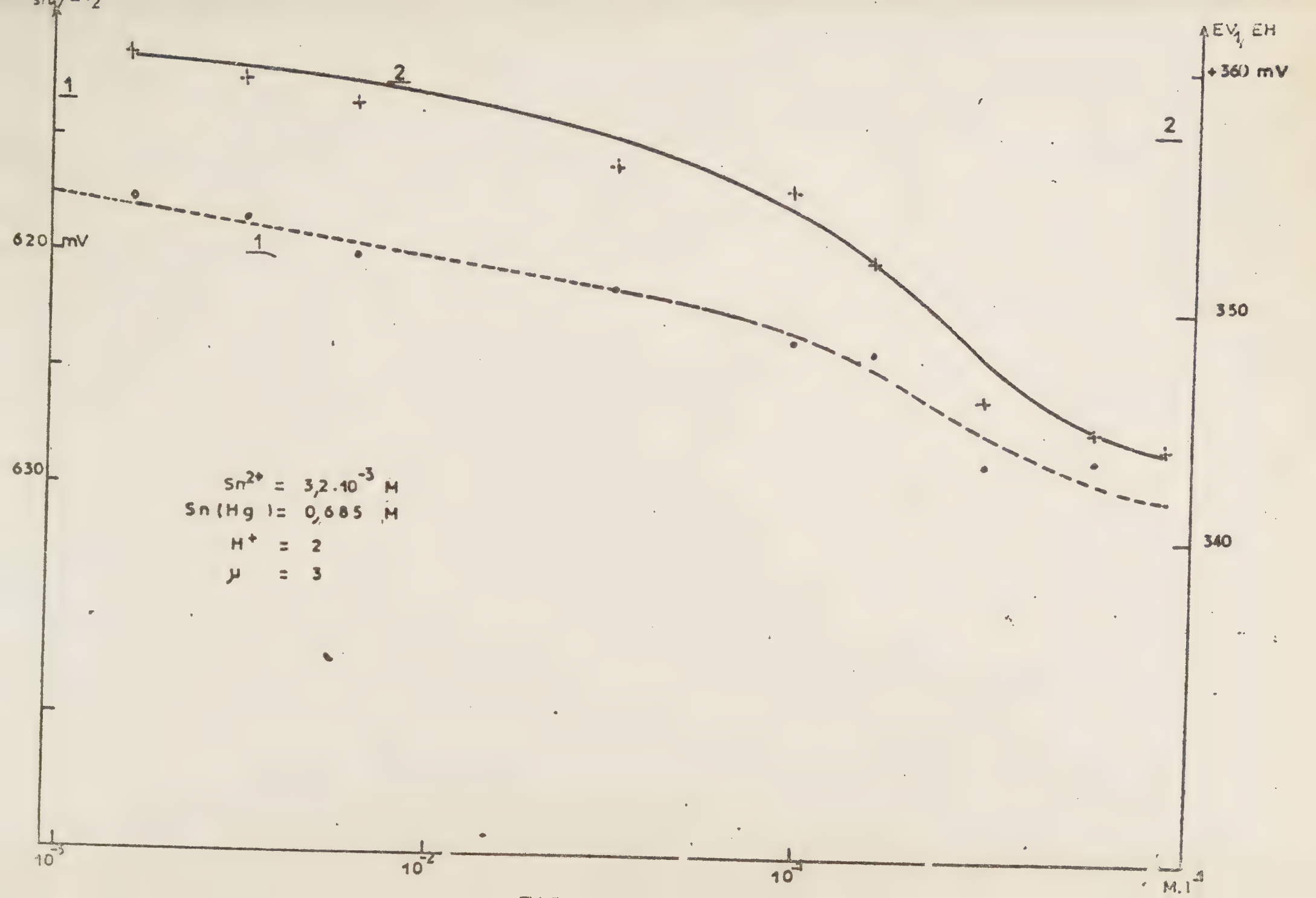

$-E_{Sn^{2+}/EV_1}$
E_{EV_2}/E_{EV_1}
1
2
580
590
600
+10
+5
+2
0
-5
1
2
$Sn^{2+} = 3,2.10^{-2}M$
Sn(Hg) = 0,685M
H^+ = 2
μ = 5
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
1 M
H_2SO_4

FIG 50


EV, EH
+360 mV
620 mV
630
350
340
1
2
Sn^{2+} = 3,2.10^{-3} M
Sn(Hg) = 0,685 M
H^+ = 2
μ = 3
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
M.l^{-1}

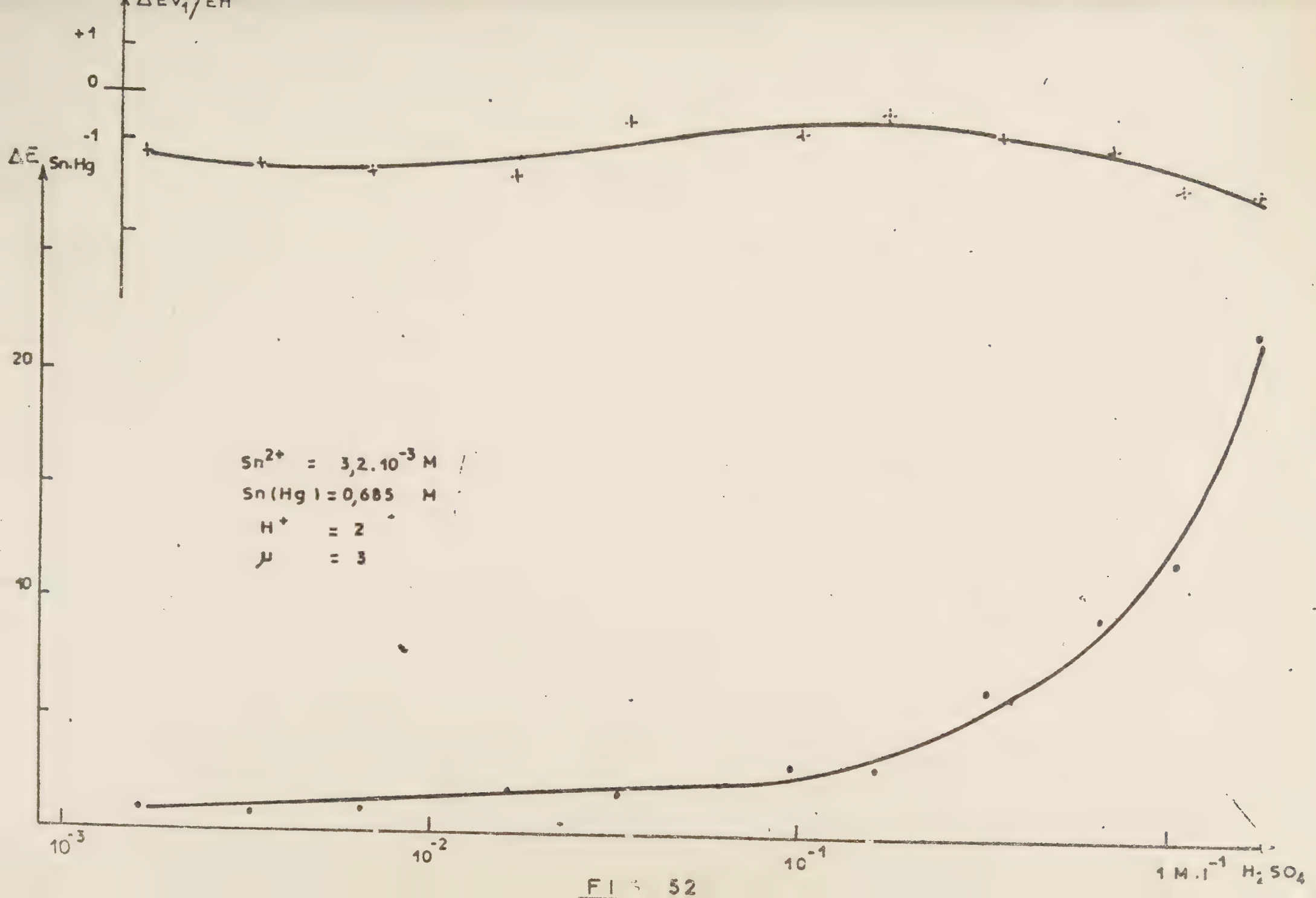
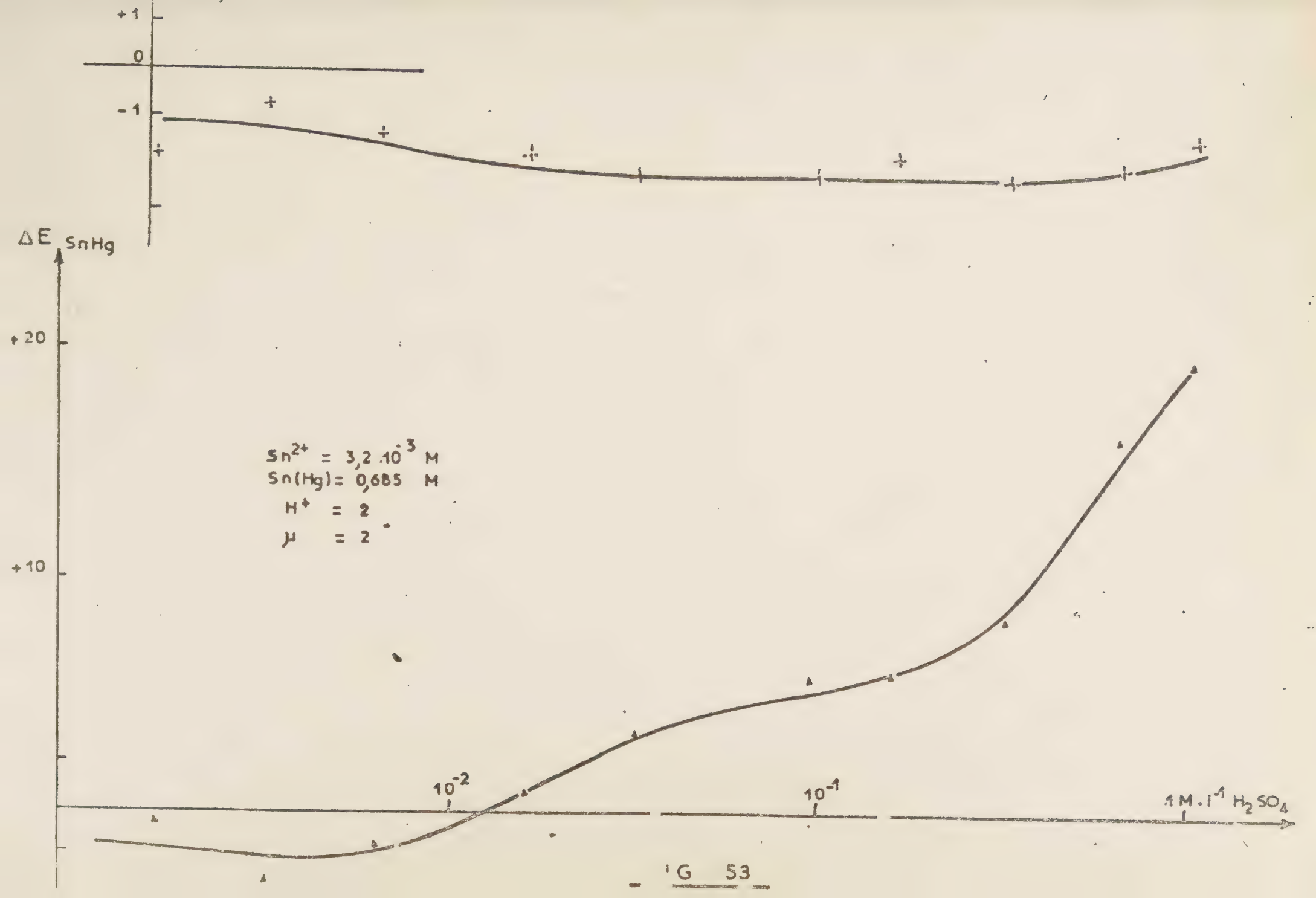


FIG 52


+1
0
-1
ΔE SnHg
+20
+10
Sn2+ = 3,2 .10-3 M
Sn(Hg) = 0,685 M
H+ = 2
μ = 2
10-2
10-1
1 M.l-1 H2SO4

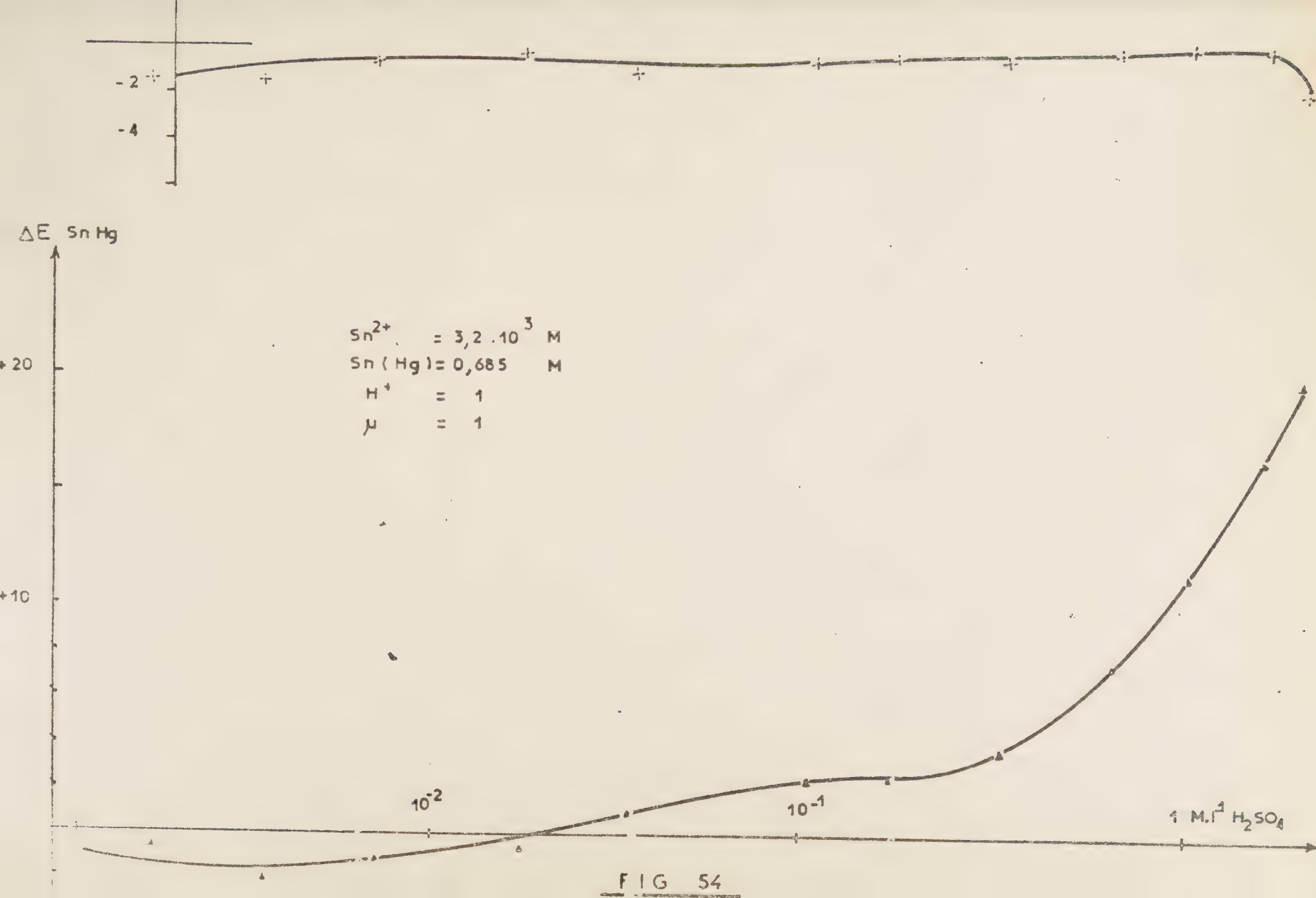


FIG 54

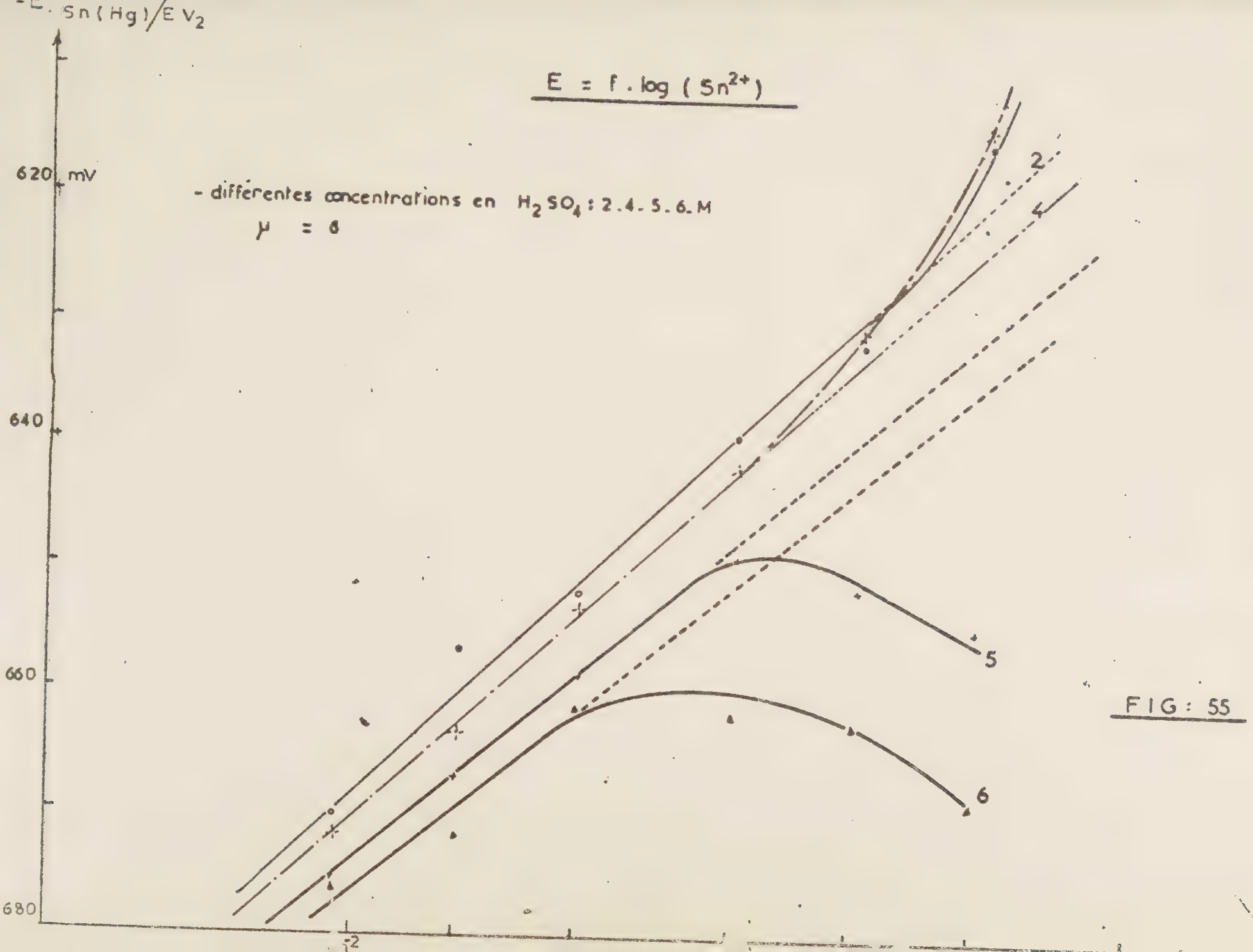

E. Sn(Hg)/E V2
E = f . log (Sn2+)
620 mV
640
660
680
- différentes concentrations en H2SO4 : 2.4.5.6.M
μ = 6
2
4
5
6
-2

FIG : 55

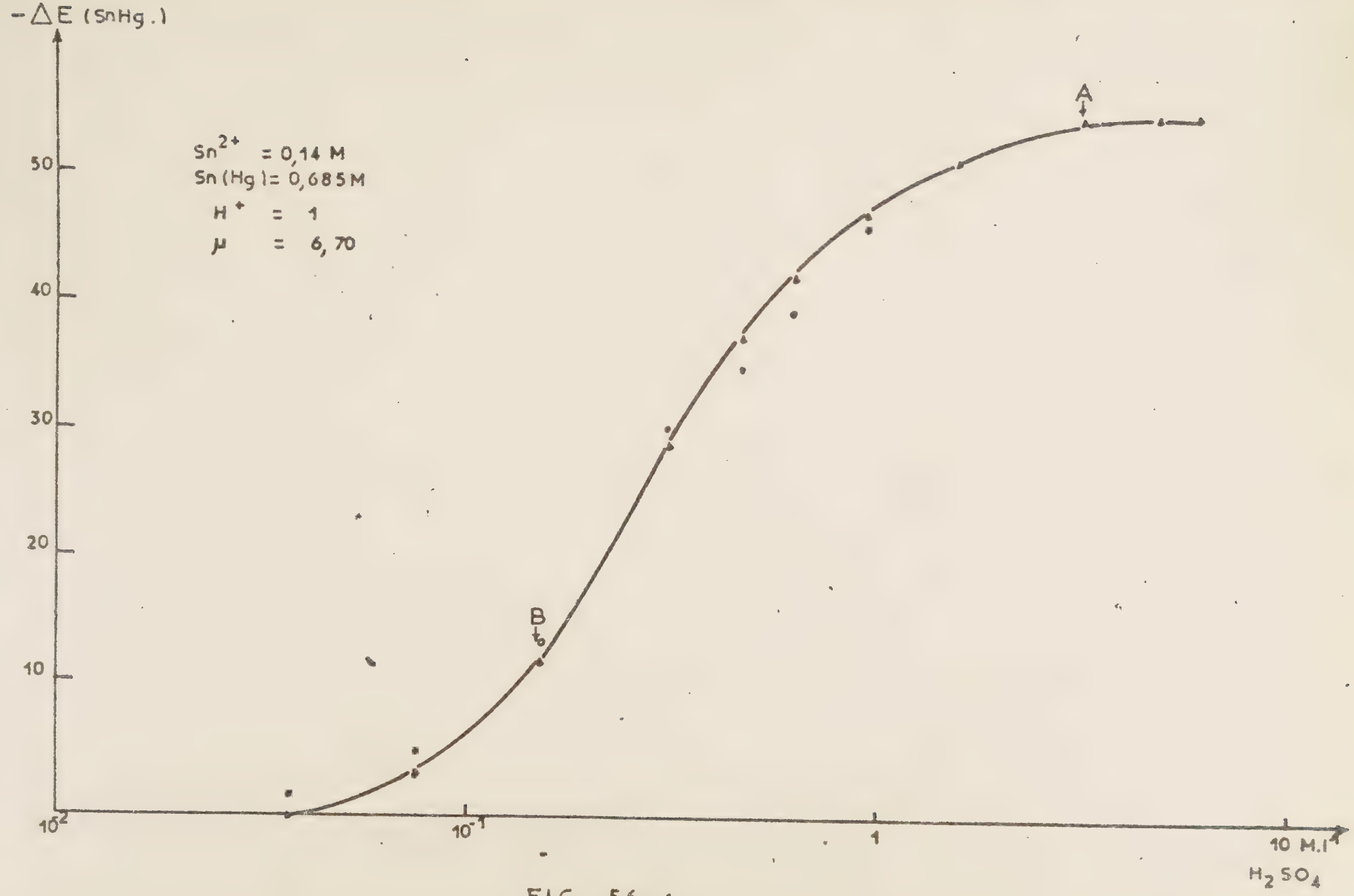

-ΔE (SnHg.)
Sn^{2+} = 0,14 M
Sn(Hg) = 0,685 M
H^+ = 1
μ = 6,70
50
40
30
20
10
A
B
10^{-2}
10^{-1}
1
10 M.l^{-1}
H_2SO_4

FIG 56-1-

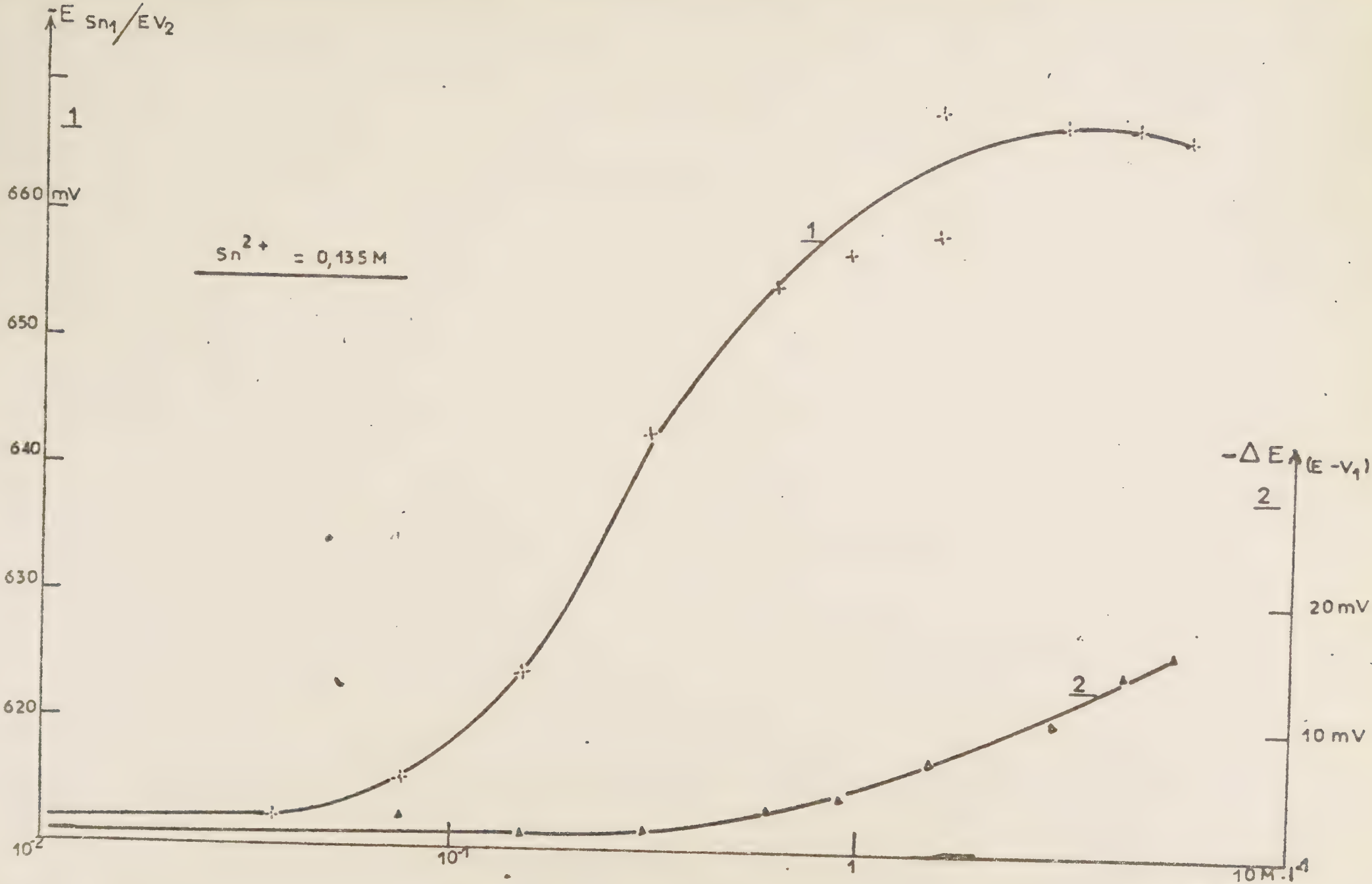
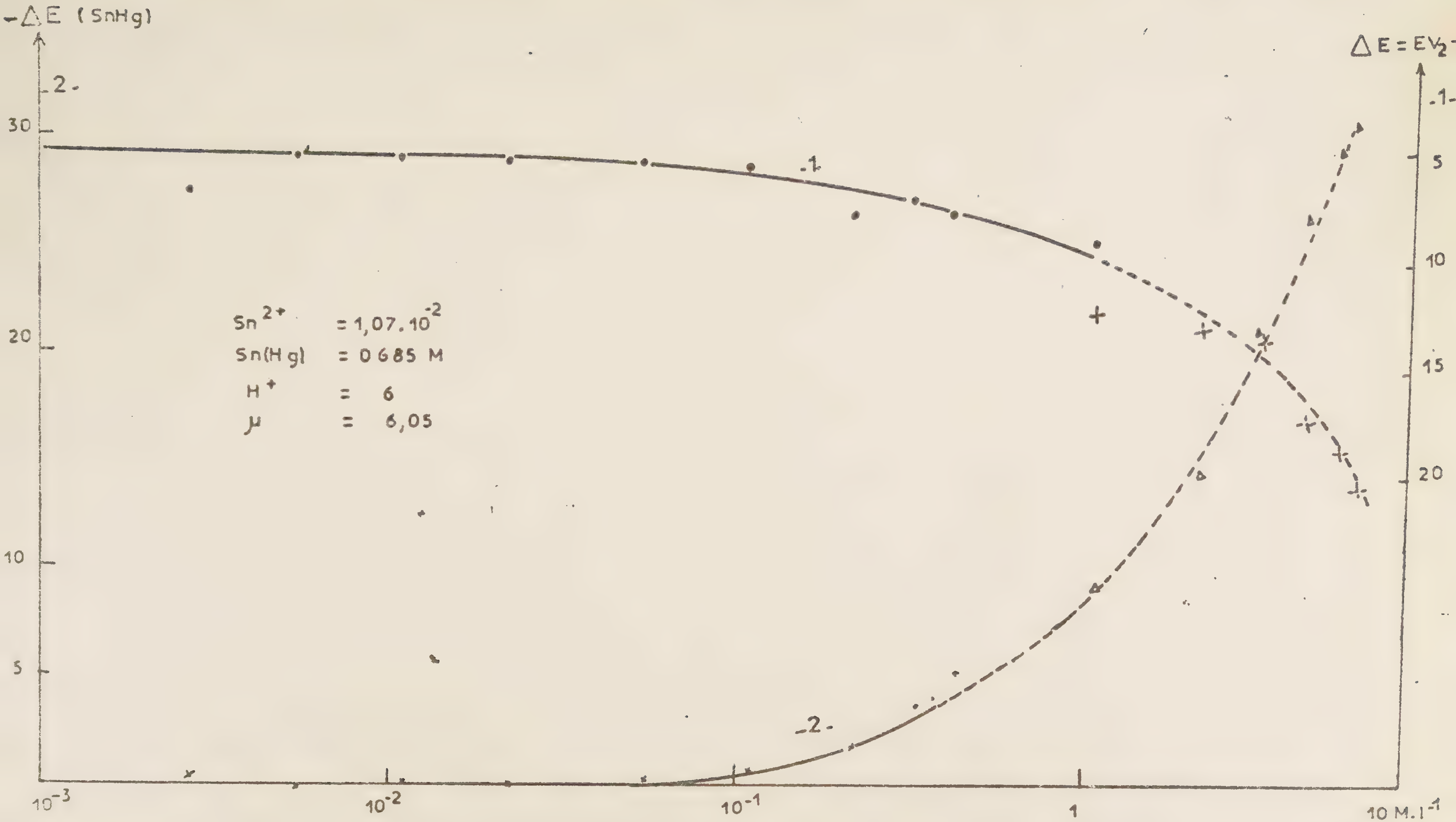

E Sn1/EV2
1
660 mV
650
640
630
620
Sn2+ = 0,135 M
1
2
-ΔE (E -V1)
20 mV
10 mV
10-2
10-1
1
10 M-1
H2SO4

FIG - 56.2.



-ΔE (SnHg)
ΔE = E½
.2.
.1.
30
20
10
5
15
Sn 2+ = 1,07.10-2
Sn(Hg) = 0 685 M
H+ = 6
μ = 6,05
10-3
10-2
10-1
1
10 M.l-1
H2SO4

FIG : 57.1.

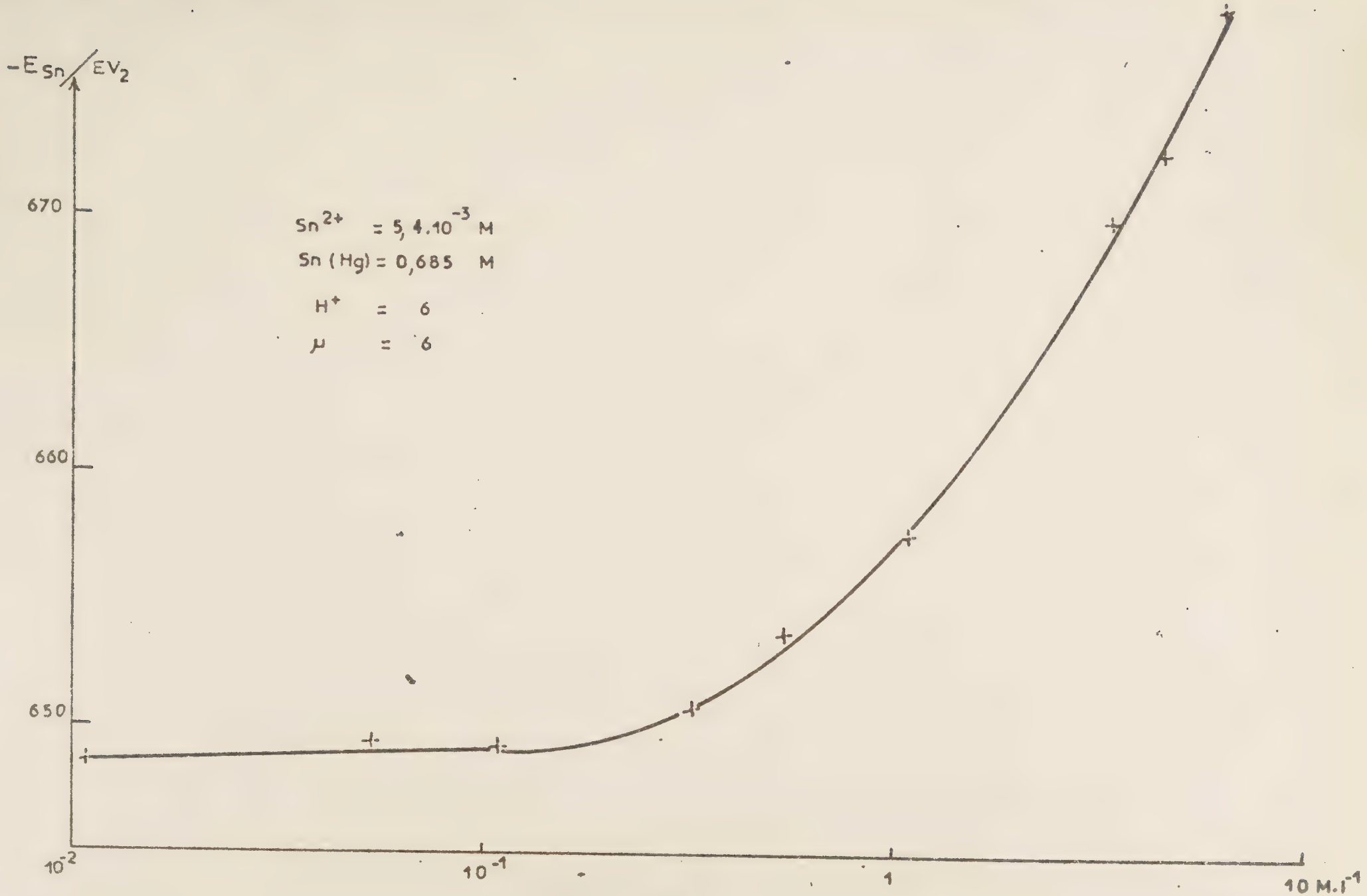

$-E_{Sn}/EV_2$
670
660
650
Sn^{2+} = 5,4.10^{-3} M
Sn (Hg) = 0,685 M
H^+ = 6
μ = 6
10^{-2}
10^{-1}
1
10 M.l^{-1}

FIG 57.2.

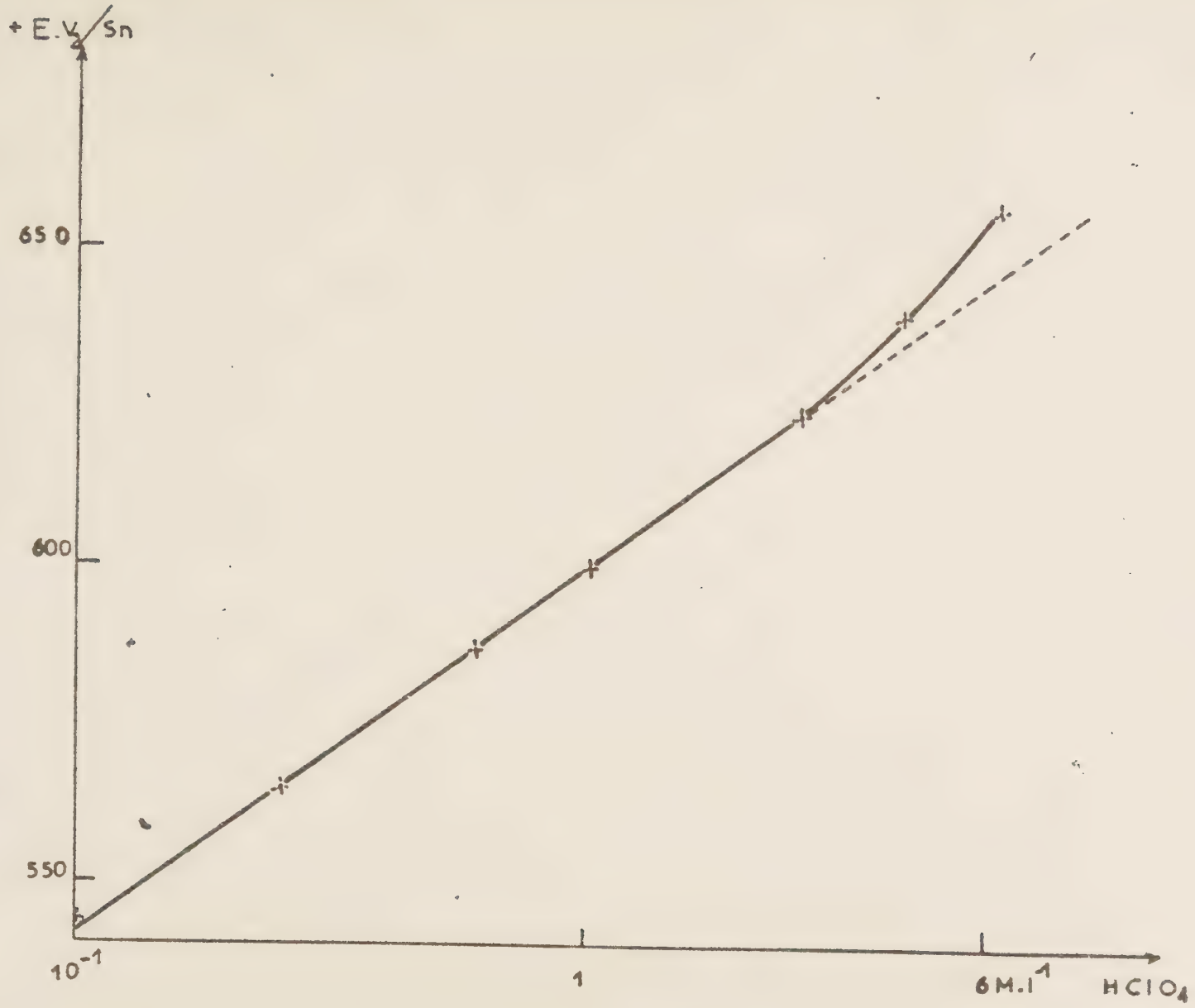


FIG 58

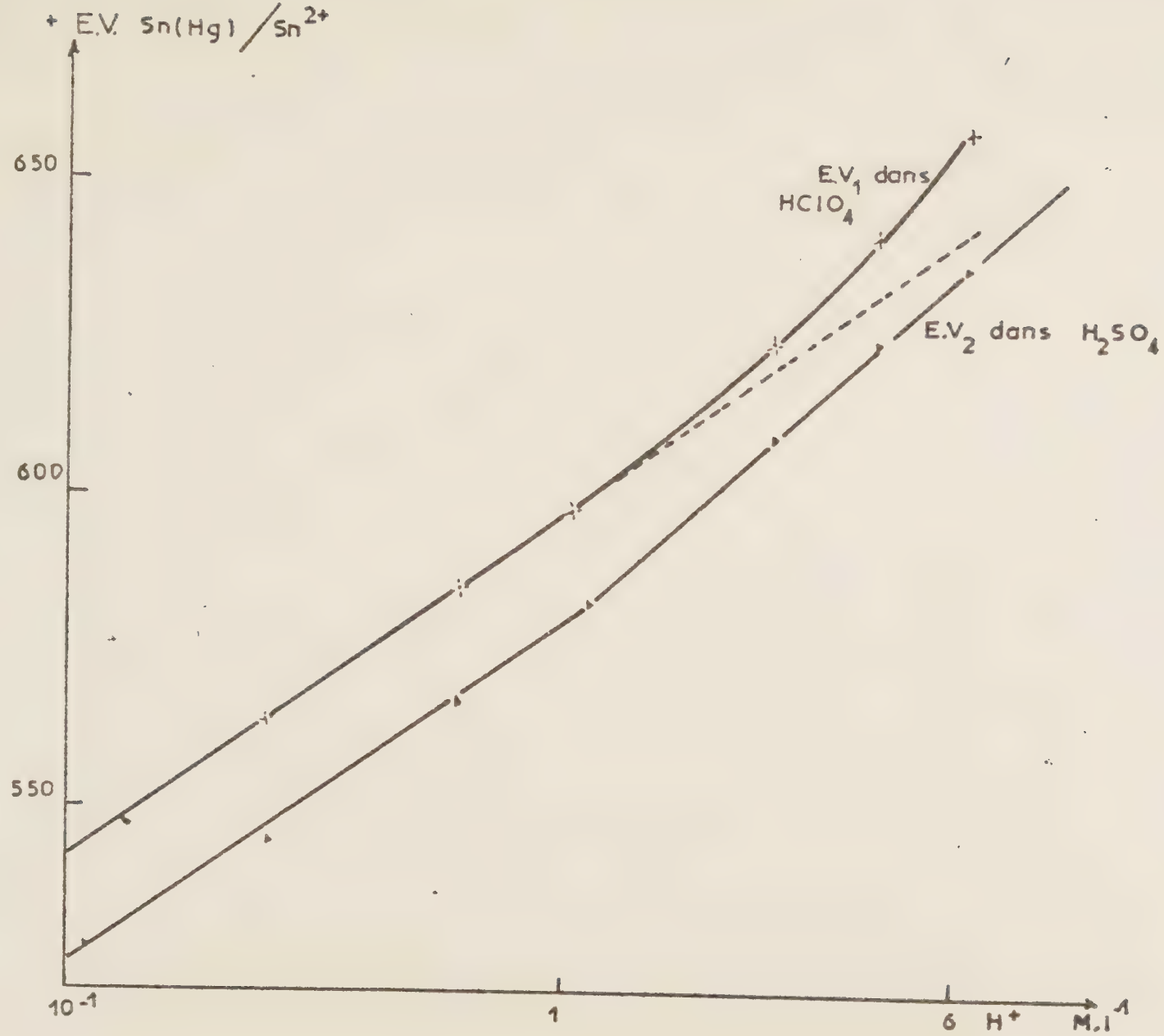

+ E.V. Sn(Hg) / Sn2+
650
600
550
E.V1 dans HClO4
E.V2 dans H2SO4
10-1
1
6 H+ M.l-1

FIG 59

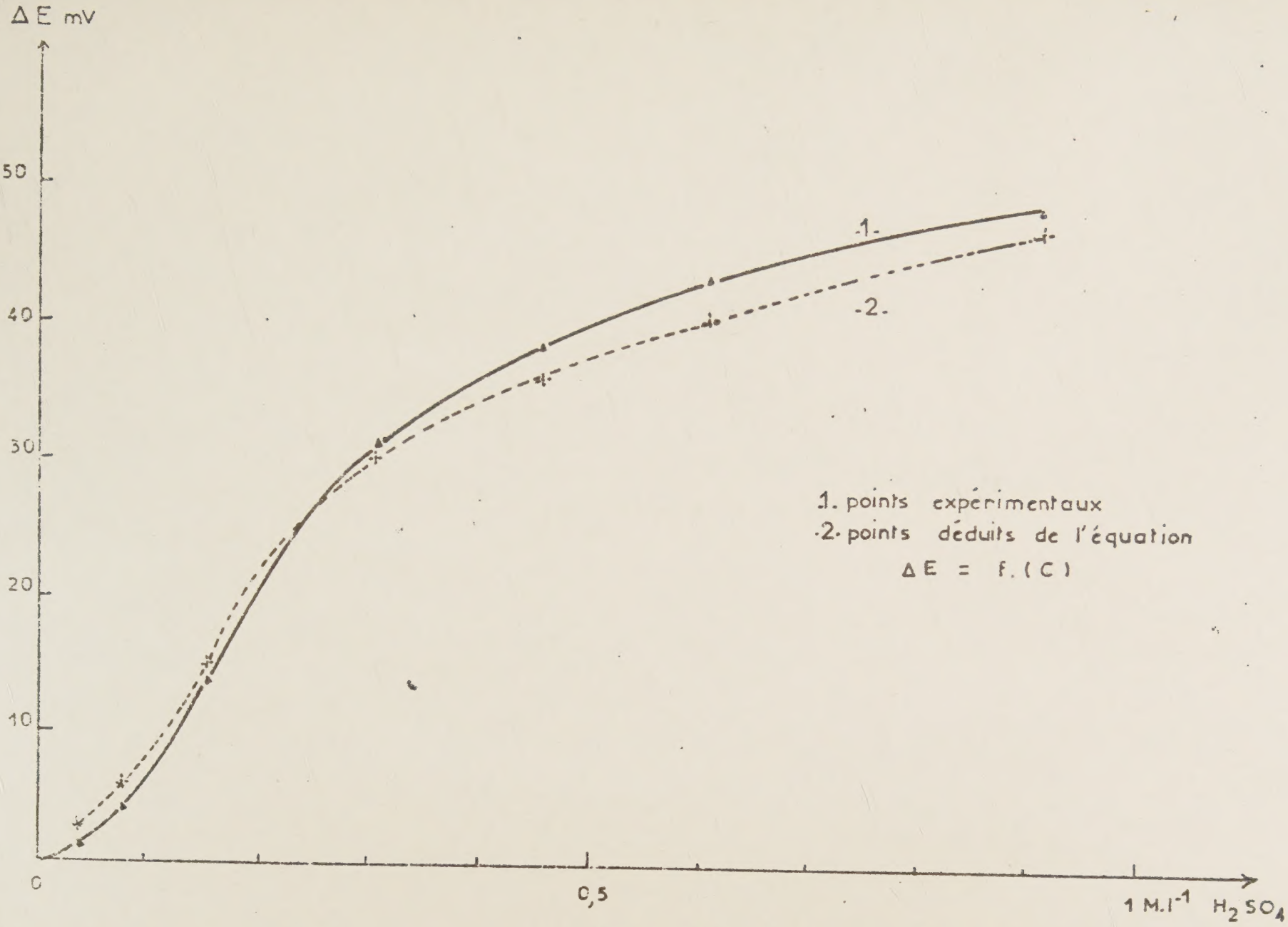

ΔE mV
50
40
30
20
10
0
0,5
1 M.l-1 H2SO4
-1-
-2-
1. points expérimentaux
2. points déduits de l'équation
ΔE = f.(C)

FIG 60 1.2